

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace

Slitiny na bázi Ni-Al-Mo v usměrněném stavu

Ni-Al-Mo based alloys in directional state

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Veronika Jordanovová**
Studijní program: **N3923 Materiálové inženýrství**
Studijní obor: **3911T036 Progresivní technické materiály**
Téma: **Slitiny na bázi Ni-Al-Mo v usměrněném stavu**
Ni-Al-Mo based alloys in directional state
Jazyk vypracování: **čeština**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracování literární rešerše o problematice niklových legovaných slitin se zaměřením na:
 - základní charakteristiku niklových legovaných slitin včetně slitin používaných v monokrystalickém stavu
 - možné technologie přípravy tohoto typu slitin
 - zonální tavení, směrová krystalizace – základy technologie, možnosti použití pro niklové slitiny, aplikace
2. Experimentální část
 - příprava vzorků na hodnocení strukturních a mikrostrukturních charakteristik
 - fázová analýza, srovnání s binárními a ternárními diagramy

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] SMALLMAN, R. E., NGAN, A. H. W. Physical metallurgy and advanced materials. Oxford, 2007, 650 s. ISBN: 978-0-7506-9906-1.
- [2] WESSEL, J. K. The Handbook of Advanced Materials. Hoboken, 2004, 645 s. ISBN: 0-471-45475-3.
- [3] POPOVIČ, J. Studium fázových rovnováh v niklových slitinách s intermetalickými fázemi. Disertační práce, Masarykova univerzita, školitel: doc. RNDr. P. Brož, Ph.D., Brno, 2009, 103 s.

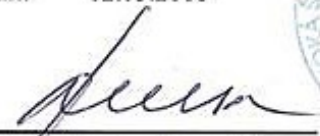
Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jitka Malcharecziková, Ph.D.**


Konzultant diplomové práce: **Ing. Martin Pohludka, Ph.D.**

Datum zadání: **30.11.2015**

Datum odevzdání: **02.05.2016**


prof. Ing. Miroslav Kurs, CSc.
vedoucí katedry




prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah DP |
| 2. Originál zadání DP | 7. Textová část DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP. („Zásady pro vypracování diplomové práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právníké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury). V případě, kdy zadání DP vychází ze spolupráce se subjekty mimo VŠB -TU Ostrava a řešení studenta, týkající se citlivých dat spolupracujícího subjektu, je zpracováno v samostatné zprávě, tak zveřejněná část DP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran a celkový rozsah DP bude min. 45 stran.

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm, zarovnání do bloku. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno.

Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9). Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahore: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní DP také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem navazujícího magisterského studia Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2015/2016.

Ostrava 2. 11. 2015


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- беру на ве́домі́, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на ве́домі́, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 2.5.2016

Veronika Jířdanová
podpis (jméno a příjmení studenta)

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucí diplomové práce paní Ing. Jitce Malcharczikové, Ph.D. především za ochotu a trpělivost, za odborný přístup, všestranné vedení a cenné rady. Rovněž bych ráda poděkovala panu Ing. Martinu Pohludkovi, Ph.D. za pomoc při práci v laboratoři a panu Ing. M. Madajovi za provedení zonálního tavení.

Při řešení této práce bylo využito zařízení, pořízené v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/01.0040 “Regionální materiálově technologické výzkumné centrum” – elektronová zonální pec DI EPV 6000, středofrekvenční lící zařízení Supercast – Titan, plastometr Gleeble 3800, elektroerozivní drátová řezačka typu EDM CHMER W5F a řádkovací elektronový mikroskop QUANTA FEG 450 vybavený sondou APOLLO X. Práce byla zpracována díky podpoře projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti“ financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky a projektu SP 2016/103 “ Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství“.

Anotace

Předkládaná diplomová práce se v teoretické části zabývá základní charakteristikou niklových legovaných slitin, včetně superslitin a slitin používaných v monokrystalickém stavu. Práce je zaměřená na možné technologie přípravy slitin Ni-Al-Mo, a dále technologie umožňující získat usměrněnou strukturu zrn. Praktická část této práce je zaměřena na přípravu vzorků o chemickém složení blízkém slitině IC6SX v usměrněném stavu pomocí metody zonálního tavení. Takto připravené slitiny mohou vykazovat za použití zárodku charakter přirozeně krystalizovaných in-situ kompozitů, kdy je základní matrice, tvořená fázemi γ/γ' , zpevněná molybdenovými vlákny. V této práci byly připraveny metodou zonálního tavení vzorky jak s různou rychlostí krystalizace, tak s různým obsahem molybdenu. Je zde tedy sledován vliv těchto dvou parametrů na výslednou strukturu slitiny, která je dále hodnocena pomocí EDS analýzy.

Klíčová slova: slitiny na bázi Ni-Al-Mo, IC6SX, zonální tavení, molybden, MMC

Annotation

The present thesis in theoretical part deals with the basic characteristic of nickel superalloys, including super-alloys and alloys that are used in a single crystal state. The work is focused on the possible preparation technology based alloys Ni-Al-Mo, and technologies that allow us to get a directional structure grains. The practical part is focused on the preparation of samples for chemical composition of the alloy near IC6SX in directed state by zone melting method. The prepared alloy may exhibit a character naturally solidified in-situ composites, which is a matrix formed by phase γ/γ' , reinforced molybdenum fibers, if we use the seed. In this work we were prepared by the zone melting to samples with different speed solidification and with different content of molybdenum. There is therefore the influence of these two parameters on the resulting structure of the alloy, which is further evaluated by EDS analysis.

Keywords: Ni-Al-Mo based alloys, IC6SX, zone melting, molybdenum, MMC

Vzor citace:

JORDANOVÁ, V. *Slitiny na bázi Ni-Al-Mo v usměrněném stavu*. Ostrava, 2016. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Ing. Jitka Malcharcziková, Ph.D.

Seznam použitých zkratek, veličin a jednotek

Značka	Jednotka	Veličina (význam)
IC6SX	-	slitina Ni-Al-Mo
γ	-	tuhý roztok niklu (Ni)
γ'	-	fáze Ni_3Al
α	-	molybdenová fáze
β	-	fáze NiAl
EDS	-	energiově disperzní spektroskopie
hm. %	[%]	hmotnostní procenta
at. %	[%]	atomová procenta
T	[°C],[K]	teplota
KPC (fcc)	-	kubická plošně centrovaná mřížka (face-centered cubic)
KSC (bcc)	-	kubická středově centrovaná mřížka (body-centered cubic)
SRO	-	uspořádání na krátkou vzdálenost (short range order)
LRO	-	uspořádání na dlouhou vzdálenost (long range order)
TPC	-	topologicky těsně uspořádané fáze (topologically close-packed)
SC	-	monokrystalické slitiny (single crystal)
DS	-	slitiny s kolumnárně usměrněnou strukturou (directionally solidified)
ρ	$[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	hustota
T_m	[°C]	teplota tavení
λ	$[\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$	tepelná vodivost
MMC	-	kompozity s kovovou maticí (metal matrix composites)
PMC	-	kompozity s polymerní maticí (polymer matrix composites)

CCC	-	uhlík-uhlík kompozit (carbon-carbon composite)
CMC	-	kompozity s keramickou maticí (ceramic matrix composites)
GMC	-	kompozity se skleněnou maticí (glass matrix composites)
IC6	-	slitiny na bázi Ni ₃ Al
SEM	-	řádovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy)
VIM	-	vakuové indukční tavení (vakuum induction melting)
k	[1]	rozdělovací koeficient prvku B v základní látce A
F	[N]	síla
l	[m]	délka
ZT	-	zonální tavení
LS	-	litý stav
L	-	podélný řez
T	-	příčný řez
v _{ZT}	[mm/h]	rychlost krystalizace u zonálního tavení
P	[%]	pórovitost
HV0.05	-	mikrotvrdost podle Vickerse
R _p	[MPa]	mez kluzu
σ _{max}	[MPa]	maximální dosažená hodnota skutečného napětí
ε _{max}	-	skutečná deformace odpovídající σ _{max}

Obsah

1.	Úvod.....	12
2.	Základní charakteristika niklových legovaných slitin.....	13
2.1	Superslitiny.....	13
2.2	Mikrostruktura niklových superslitin.....	14
3.	Slitiny s usměrněnou strukturou.....	17
3.1	Monokrystalické slitiny.....	17
3.1	Slitiny s kolumnárně usměrněnou strukturou.....	19
4.	Slitiny na bázi Ni-Al-Mo v usměrněném stavu.....	21
4.1	Kompozitní materiály.....	21
4.1.1	Kompozity in-situ.....	23
5.	Technologie přípravy slitin na bázi Ni-Al-Mo.....	24
5.1	Plazmové tavení	24
5.2	Vakuové indukční tavení.....	25
5.3	Metoda Skull-Melting	26
5.4	Reakční tavení – Exo-Melt TM	27
5.5	Licí metody	28
5.6	Metody usměrnění struktury	30
5.6.1	Směrová krystalizace.....	30
5.6.1.1	Bridgmanova metoda.....	31
5.6.1.2	Zonální tavení	32
6.	Hodnocení mechanických vlastností.....	36
7.	Cíle práce.....	38
8.	Praktická část.....	39
8.1	Výroba předslitiny Ni-47Mo.....	39
8.2	Výroba slitin Ni-8Al-14Mo a Ni-8Al-20Mo.....	42
8.3	Zonální tavení.....	42

8.4	Metalografie	44
8.5	Pórovitost	46
8.6	Mikrotvrdost.....	48
8.7	Makrostruktura.....	50
8.8	Mikrostruktura.....	54
8.9	Fázová analýza	58
8.10	Tlakové zkoušky	63
9.	Závěr.....	68
10.	Literatura	70

1. Úvod

Obecně jsou niklové slitiny velmi důležitou skupinou materiálů, které lze uplatnit v širokém průmyslovém rozmezí, zejména díky jejich schopnosti uchovat si výborné mechanické vlastnosti ve velmi náročných podmínkách. Slitiny si zachovávají mechanickou odolnost a korozivzdornost při velmi vysokých teplotách a jsou chemicky inertní v agresivních prostředích. Z důvodu těchto vynikajících vlastností našly niklové slitiny uplatnění v leteckém průmyslu, v průmyslu petrochemickém, v lékařství, či v kosmonautice.

V dnešní době jsou stále více kladeny vyšší a vyšší požadavky vedoucí k vývoji odolnějších, lehčích a v neposlední řadě cenově dostupnějších materiálů. Z tohoto důvodu jsou niklové slitiny stále velmi intenzivně zkoumány. Mezi průmyslově nejvýznamnější materiály patří niklové superslitiny na bázi intermetalické sloučeniny Ni_3Al , která tvoří zpevňující fázi v těchto slitinách. Samotné intermetalické sloučeniny na bázi Ni-Al také vynikají velmi atraktivními vlastnostmi, jako jsou nízká hustota, vysoká teplota tavení, či odolnost vůči vysokoteplotní oxidaci. Nicméně tyto sloučeniny jsou také doprovázeny i méně atraktivními vlastnostmi, jako je například nedostatek tažnosti. Je zde tedy snaha optimalizovat jejich vlastnosti jak vhodným legováním, tak i případnou úpravou struktury.

Předkládaná diplomová práce se zabývá jak teoretickým, tak experimentálním studiem slitin na bázi Ni-Al-Mo v usměrněném stavu. Tyto slitiny mohou být připraveny metalurgickými procesy, jako jsou plazmové tavení, vakuové indukční tavení, či tavení reakční. Následuje úprava struktury, tedy usměrnění růstu zrn, pomocí metod směrové krystalizace. V této práci je usměrnění struktury provedeno pomocí zonálního tavení. Touto metodou je možno připravit slitiny na bázi Ni-Al-Mo tak, aby vykazovaly strukturu kompozitu. Struktura takto vyrobeného in-situ kompozitu je tvořena fázemi γ/γ' obsahující molybdenová vlákna (fáze α) s funkcí zpevnit tento materiál. Mezi již takto připravené slitiny na bázi kompozitu patří slitina s označením IC6SX s nominálním složením Ni-8Al-14Mo v hm. %.

2. Základní charakteristika niklových legovaných slitin

Během etapy rozvoje žárovečných slitin na bázi niklu, zpevněné fáze γ' a mnohdy označované za superslitiny, prošly tyto slitiny řadou různých fází vývoje, které se týkají nejen chemického složení, ale i technologie výroby [1].

Niklové slitiny jsou tedy legovány především za účelem modifikace struktury. Tato změna struktury poté může způsobit změnu pevnostních a únavových charakteristik, změnu hustoty, odolnosti vůči vysokoteplotní korozi či změnu creepové odolnosti [1, 2]. Účinky legujících prvků je možné vidět v tabulce 1.

V důsledku zdokonalování chemického složení a technologií výroby byly vyvinuty konstrukční slitiny s pracovní teplotou dosahující 1000-1100 °C. Při použití vhodných žárovzodorných vrstev je možné posunout pracovní hranice teplot až na 1150 °C [1].

Tab. 1 Vliv některých legujících prvků na mechanické vlastnosti superslitin niklu [2]

Prvek	Cr	Mo	W	Ta	Nb	Ti	Al
Zpevnění matrice	Střední	Vysoké	Vysoké	Vysoké	Vysoké	Střední	Střední
Zvýšení objemového podílu fáze γ'	Střední	Střední	Střední	Velké	Velké	Velmi velké	Velmi velké
Hranice zrn	$M_{23}C_6$ M_7C_3	M_6C MC	-	-	NbC	TiC	-
Ostatní vlivy	Zvyšuje odolnost proti korozi; napomáhá vzniku TCP fází	Zvyšuje hustotu	Napomáhá vzniku TCP fází σ a μ (Mo, W)	-	Napomáhá vzniku fází γ a δ		Zvyšuje odolnost proti oxidaci

2.1 Superslitiny

Obecně je pojem „superslitiny“ využíván k označení velkého množství materiálů, které se vyznačují vysokou pevností a odolností vůči korozi při vysokoteplotních aplikacích [2]. Avšak základním rysem všech těchto materiálů je, že jejich mikrostruktura je tvořena základní fází γ (matrice), která se vyznačuje kubicky plošně centrovanou mřížkou. Zpevnění matrice je dosaženo vytvrzováním tuhého roztoku prostřednictvím karbidů, u slitin na bázi niklu, či železa je matrice zpevněna vyprecipitováním intermetalických fází [1-3].

2.2 Mikrostruktura niklových superslitin

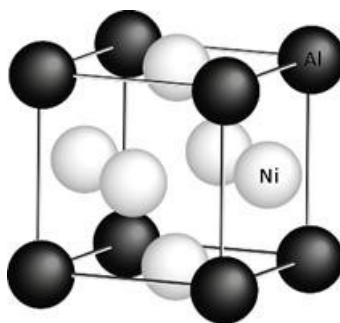
Matrice

Základní strukturní složkou niklových superslitin je fáze γ (tuhý roztok niklu), která má kubicky plošně centrovanou mřížku (KPC, fcc) a vyznačuje se, právě díky niklu, značnou mírou rozpustnosti prvků. Vyskytuje se zde uspořádání na krátkou vzdálenost (short range order – SRO). Matrici, tedy fázi γ je možné legovat prvky Co, Fe, Cr, Mo, W, Ta či Nb. Výběr prvků, kterými je možné legovat matrici, se řídí velikostním faktorem a počtem jejich valenčních elektronů s ohledem na strukturní stabilitu za vysokých teplot. Velikost atomů legujících prvků se od velikosti atomů matrice (niklu) může lišit maximálně o 13 %. Nejvhodnějšími prvky pro substituční zpevnění matrice jsou především wolfram, molybden a kobalt. Ke zpevnění matrice mohou také značně přispět prvky Al a Ti, ale při precipitačních procesech z ní odcházejí. Nejvyšší podíl na zpevnění matrice má však precipitace fáze γ' (Ni_3Al) [1, 2, 4].

Vytvrzující fáze

Fáze γ' je intermetalická fáze se stechiometrickým poměrem A_3B , tedy chemickým složením Ni_3Al , vykazující vysoce uspořádanou strukturu. V některých případech je část hliníku nahrazena titanem, pak označujeme fázi obecně $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$. Precipitace této fáze, jak již bylo výše zmíněno, má nejvyšší podíl na zpevnění matrice. Stejně jako matrice γ je fáze γ' tvořena kubicky plošně centrovanou mřížkou (KPC, fcc) [1, 2, 4].

Fáze γ' , na rozdíl od matrice γ , obsahuje uspořádání na dlouhou vzdálenost (long range order LRO). Toto uspořádání (obr. 1) se vyznačuje čtyřmi atomy na elementární buňku, přičemž tři atomy niklu se nacházejí ve středech stěn a jeden atom hliníku je v rohu [4].

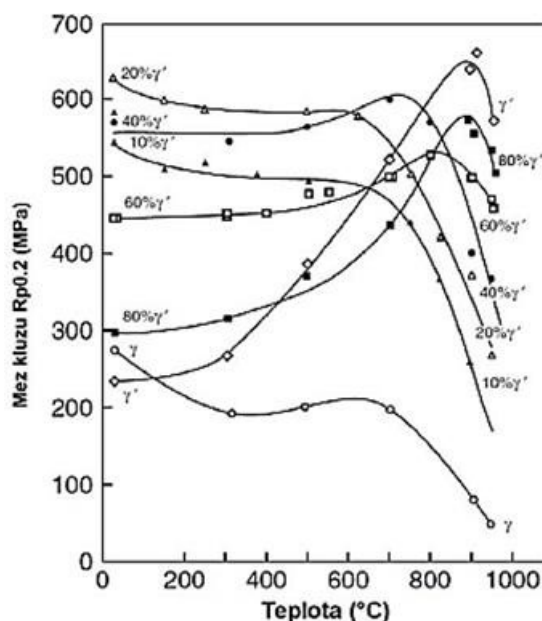


Obr. 1 Uspořádání intermetalické fáze Ni_3Al . Upraveno podle [5]

Vlivem stejných mřížek obou fází vykazuje rozhraní mezi těmito fázemi vysoký stupeň koherence, čímž efektivně dochází k dlouhodobému koherentnímu vytvrzení slitiny.

Tvar a objemový podíl zpevňující fáze γ' závisí na obsahu hliníku, titanu, niobu a tantalu ve slitině.

Závislost meze kluzu superslitin na teplotě (obr. 2) je silně ovlivňována objemovým podílem fáze γ' . Anomální teplotní závislost meze kluzu se projevuje již v případě 40%-ho objemového zastoupení zpevňující fáze γ' [1, 2, 4].



Obr. 2 Vliv teploty a obsahu zpevňující fáze γ' na mez kluzu superslitin [4]

Karbidické fáze

K tvorbě karbidů typu MC, $M_{23}C_6$, M_6C a M_7C_6 dochází v případě výskytu zvýšeného množství uhlíku v niklových superslitinách. Pokud se karbidické částice vyloučí ve formě jemných částic na hranicích zrn, mohou zde velmi pozitivně ovlivnit ukotvení hranic zrn a zabránit jejich pokluzu, čímž dochází ke zvýšení creepové odolnosti. Pokud ale dojde ke tvorbě kontinuálního povlaku karbidických částic na hranicích zrn, jedná se o velmi nežádoucí jev z důvodu snížení lomové houževnatosti spolu s mezí pevnosti a tažnosti [1].

Karbid typu MC se vylučuje primárně z kapalně fáze během tuhnutí, ostatní karbidy pak vznikají postupným rozpadem primárního MC karbidu v tuhé fázi. Nejčastější typy MC karbidů jsou TiC, TaC, NbC či VC a v matici γ bývají rozmístěny rovnoměrně ve formě hrubých částic [1].

Vyskytuje-li se ve struktuře niklové slitiny chrom, wolfram či molybden, dochází postupně k rozpadu MC karbidu na karbidy typu $M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$, $Cr_{21}(Mo,W)_2C_6$) a M_6C ($(Ni,Co)_3Mo_3C$, $(Ni,Co)_2W_4C$) [1].

Boridické fáze

Při přidávání 0,005 až 0,2 hm. % boru do superslitin a snižování uhlíku v superslitinách pod 0,05 hm. % dochází k primární tvorbě boridických částic typu M_3B_2 , M_2B , $M_{23}B_6$ a MB_{12} na úkor tvorby částic karbidických. Přednostně se během krystalizace taveniny vylučují boridy typu M_3B_2 , které vykazují vyšší disperznost než karbidy typu MC. Boridy mívají velmi složité chemické složení zahrnující prvky jako Mo, Ti, Cr, Ni a Co. Vylučují se ve formě bloků či pŕlměsícu od hranic zrn do jejich okolí [1].

Nežádoucí fáze – TCP fáze

TPC fáze, tedy topologicky těsně uspořádané fáze (Topologically Close-Packed), jsou fáze, které mají především nežádoucí morfologii. Jak lze vidět v tabulce 2, patří mezi ně tzv. σ fáze, μ fáze, či Lavesovy fáze. Samotné částice dlouhého, tenkého a protáhlého tvaru bývají tvrdé a křehké a obvykle se nevhodně vylučují na hranicích zrn, čímž zhoršují mechanické a creepové vlastnosti daného materiálu [4, 6].

Tab. 2 Nežádoucí TPC fáze [6]

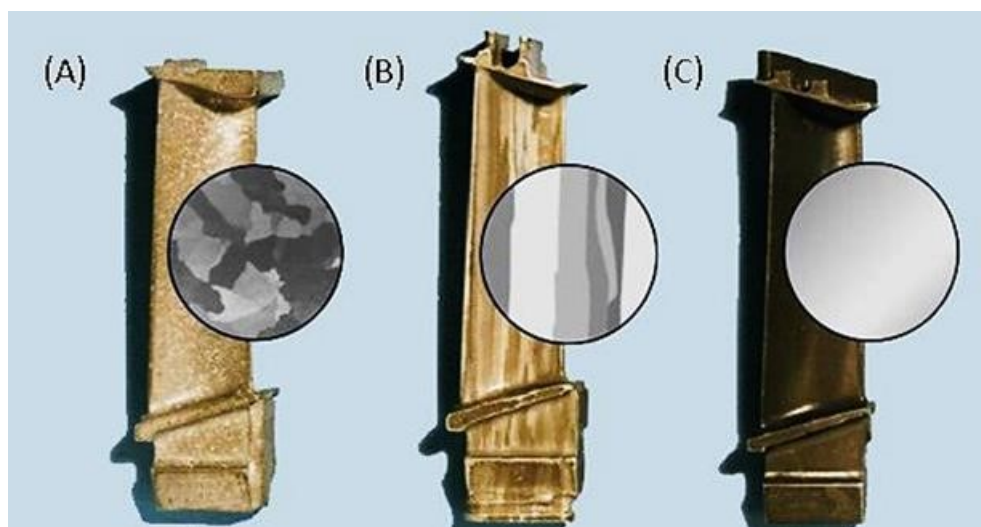
Typ fáze	Obecný vzorec	Příklady	Popis - morfologie
Fáze σ	A_xB_x	$(CrMo)_x(NiCo)_y$	Intermetalická velmi křehká fáze, nejčastěji vypadající jako nepravidelné protažené globule, či dlouhé desky a jehlice.
Fáze μ	A_7B_6	Co_7W_6 , Fe_7Cr_6 , Ni_7Mo_6 , Co_7Mo_6	Vyskytují se ve slitinách s vysokým obsahem molybdenu a wolframu. Vytváří se v podobě hrubozrnné Widmanstättenovy struktury během vysokých teplot.
Lavesovy fáze	A_2B	Co_2Ta , Co_2Ti , Fe_2Nb , Fe_2Ti , Fe_2Mo , Ni_2Nb	Interkrystalické precipitáty. Často se vyskytují v podobě nepravidelných protažených globulí v superslitinách na bázi kobaltu.

3. Slitiny s usměrněnou strukturou

Při jednosměrném odvádění tepla a zachování vysokého teplotního gradientu je možné získat usměrněné rozložení fází (obr. 3).

Tyto slitiny můžeme klasifikovat do několika podskupin, a to:

- SC slitiny (single crystal) – slitiny monokrystalické, struktura těchto slitin je tvořena pouze jedním krystalem (eliminace hranic zrn),
- DS slitiny (directionally solidified) – slitiny s kolumnárně (sloupcovitě) usměrněnou strukturou (zrna rostou rovnoběžně s osou růstu krystalu),
- Vlákňité přirozené kompozity krystalizované in-situ – eutektické slitiny zpevněné vlákny krystalizujícími uvnitř slitiny [1, 2, 4].



Obr. 3 Detail mikrostruktury: (A) polykrystalická; (B) kolumnárně usměrněná; (C) monokrystalická, upraveno podle [7]

3.1 Monokrystalické slitiny

Struktura monokrystalických slitin (SC slitin – single crystal) je tvořena pouze jedním krystalem, došlo tedy v průběhu směrové krystalizace k celkové eliminaci hranic zrn. Díky tomu není nutné hranice zrn nijak legovat prvky C, B, Zr, či Hf. I přesto, že došlo ke snížení počtu legujících prvků, pevnostní vlastnosti nebudou nijak negativně ovlivněny, tedy nedojde k jejich snížení, ale naopak, byla pozorována zvýšená odolnost vůči oxidaci a vysokoteplotní korozi [1].

Primární a velmi důležitou vlastností monokrystalických slitin je jejich anizotropie. Odolnost vůči creepu bývá například nejvyšší ve směru růstu krystalu.

V počátcích vývoje nedosahovaly monokrystalické slitiny niklu očekávaných výsledků v porovnání se slitinami připravenými směrovou krystalizací. Další nevýhodou byly velmi vysoké výrobní náklady monokrystalických slitin. V roce 1975 však byl zaznamenán výrazný pokrok při vytváření monokrystalů s vysokou pevností při tečení a vysokou odolností vůči tepelné a nízkocyklové únavě. Rozvojem monokrystalických slitin niklu se poté velmi hojně začaly zabývat společnosti Pratt & Whitney Aircraft (výrobci leteckých motorů) – slitiny PWA, Onera – slitiny AM, Rolls Royce – slitiny SRR 99 a RR 2000, Cannon Muskegon – slitiny CMSX, či General Electric – slitiny René [1, 2].

Monokrystalické slitiny I. generace

První komerčně využívanou monokrystalickou slitinou, která tvořila pomyslný základ monokrystalických slitin I. generace byla slitina PWA 1480 vyvinutá právě společností Pratt & Whitney. Další slitiny první generace a jejich chemické složení je možné vidět v tabulce 3 [1, 2].

Tab. 3 Monokrystalické slitiny I. generace a jejich chemické složení v at. % [1]

Slitina	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Hf
PWA 1480	10,0	5,0	-	4,0	5,0	1,5	12	-
NASAIR 100	9,0	-	1,0	10,5	5,7	1,2	3,3	-
CMSX-2	8,0	5,0	0,6	8,0	5,6	1,0	6,0	-
CMSX-3	8,0	5,0	0,6	8,0	4,8	1,0	6,0	0,1
CMSX-6	9,8	5,0	3,0	-	5,0	4,7	2,0	0,1

Monokrystalické slitiny II. generace

Monokrystalické slitiny II. generace obsahují již 3 % Rhenia. Dále se vyznačují zvýšeným obsahem těžkovitelných kovů jako jsou wolfram, tantal a molybden. Ze 70-75 % jsou tvořeny fází γ' , a v důsledku toho jsou odolnější vůči creepu oproti monokrystalickým slitinám I. generace. U tohoto druhu slitin je také pozorována vyšší odolnost vůči vysokoteplotní korozi (hot corrosion). Přídavkem kovů vzácných zemin, například lanthanu, lze také velmi účinně zlepšit technologické vlastnosti [1].

U monokrystalických slitin II. generace, z hlediska zvýšení mechanických vlastností, velmi záleží na způsobu tepelného zpracování. Vhodným způsobem je například rozpouštěcí žíhání, ale bohužel se jedná o velmi náročný technologický proces. Do této skupiny patří například slitiny uvedené v tabulce 4.

Tab. 4 Monokrystalické slitiny II. generace a jejich chemické složení v at. % [1]

Slitina	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Hf	Re
CMSX-4	6,5	9,0	0,6	6,0	5,6	1,0	6,5	0,1	3,0
PWA1484	5,0	10,0	2,0	6,0	5,6	-	9,0	0,1	3,0
ReneN5	7,0	8,0	2,0	5,0	6,2	-	7,0	0,2	3,0
S.C.180	5,0	10,0	2,0	5,0	5,2	1,0	8,5	0,1	3,0

Monokrystalické slitiny III. generace

Monokrystalické slitiny III. generace mají vykazovat vyšší pevnost při tečení než slitiny předchozí generace. Této pevnosti lze dosáhnout dalším zdokonalením chemického složení, například dalším zvýšením rhenia, a to až o polovinu, tedy na 6 %. Tyto slitiny by měly vykazovat vyšší strukturní stabilitu, vyšší odolnost vůči nízkocyklové a vysokocyklové únavě a v neposlední řadě, jak už bylo zmíněno, vykazovat vyšší odolnost (dvakrát až třikrát) vůči creepu než monokrystalické slitiny II. generace. Do skupiny monokrystalických slitin III. generace patří slitiny uvedené v tabulce 5 [1, 2].

Tab. 5 Monokrystalické slitiny III. generace a jejich chemické složení v at. % [1]

Slitina	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	Hf	Re
CMSX-10	2,00	3,00	0,40	5,00	5,70	0,20	8,00	0,03	6,00
CMSX-10D	2,00	1,70	0,40	5,40	5,78	0,24	8,20	0,03	6,50
ReneN6	4,20	12,50	1,40	6,00	5,75	-	7,20	0,15	5,40
Alloys5A	4,50	12,50	-	5,75	6,25	-	7,00	0,15	6,25
TMS-75	3,00	12,00	2,00	6,00	6,00	-	6,00	0,10	5,00

3.1 Slitiny s kolumnárně usměrněnou strukturou

DS slitiny (directionally solidified), tedy slitiny s kolumnárně usměrněnou strukturou je možné vyrobit metodami směrové krystalizace, které jsou blíže popsány v kapitole 5.6.

Příprava těchto slitin, jak již bylo výše zmíněno, je závislá na dvou parametrech. Prvním parametrem je jednosměrný odvod tepla, druhým pak schopnost udržet vysoký teplotní gradient (vysokou rychlost tuhnutí) [1].

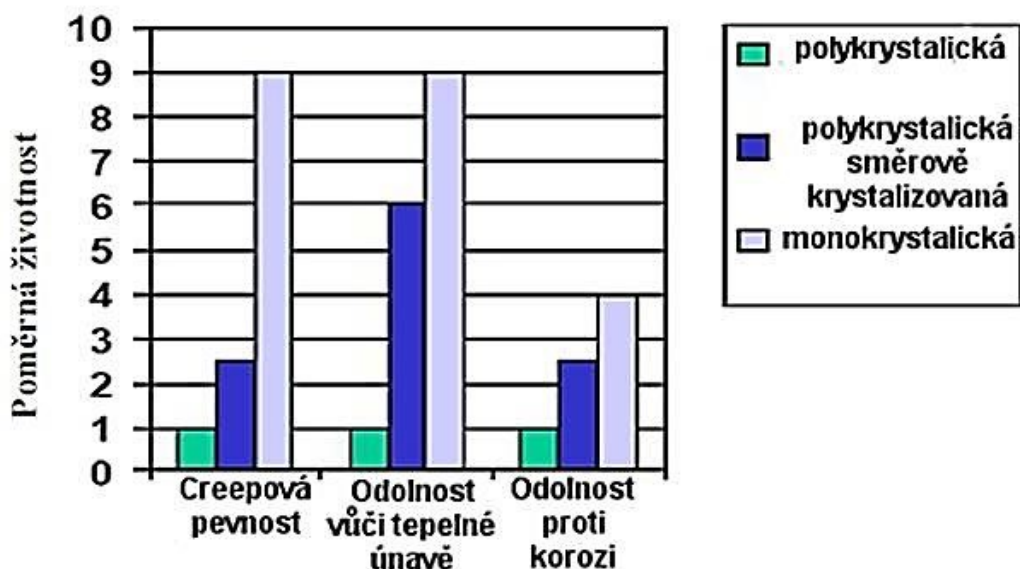
Vývoj těchto slitin byl nejprve prováděn na klasických niklových slitinách (Mar-M 200), ale během směrové krystalizace docházelo k praskání po hranicích zrn. Bylo tedy nutné modifikovat hranice zrn hafniem, aby se zvýšila jejich plasticita. Tento proces směrové krystalizace, tedy proces řízení struktury, byl aplikován především na niklových slitinách pro stacionární turbíny (GTD 111, IN 939), ale také pro mnoho dalších typů

niklových slitin, například na lopatky plynových leteckých turbín. Přehled některých slitin využívaných pro tyto lopatky a jejich chemické složení je možné vidět v tabulce 6 [1, 2].

Tab. 6 Chemické složení slitin pro výrobu lopatek plynových leteckých turbín s kolumnárně usměrněnou strukturou v at. % [1]

Slitina	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta
CM186LC	6,0	9,0	0,5	8,0	5,7	0,7	3,0
CM247LC	8,1	9,2	0,5	9,8	5,6	0,7	3,2
MARM200 Hf	9,0	10,0	12,5	12,5	5,0	2,0	1,0
MM247	8,0	10,0	0,6	10,0	5,5	1,0	3,0
GDT 111	14,0	9,4	1,5	3,7	3,0	5,0	3,0

Porovnáme-li materiály (např. lopatky plynových turbín) s usměrněnou strukturou s klasickými polykrystalickými materiály (obr. 3) se strukturou polykrystalickou, mohou mít polykrystalické materiály až 5 krát nižší hodnotu odolnosti vůči tepelné únavě (obr. 4). Skutečnost, že takto připravené materiály, například lopatky turbín s usměrněnou strukturou, mohou mít až o tolik vyšší odolnost vůči tepelné únavě, je dána především tím, že došlo k eliminaci příčných hranic zrn [1, 2, 4].



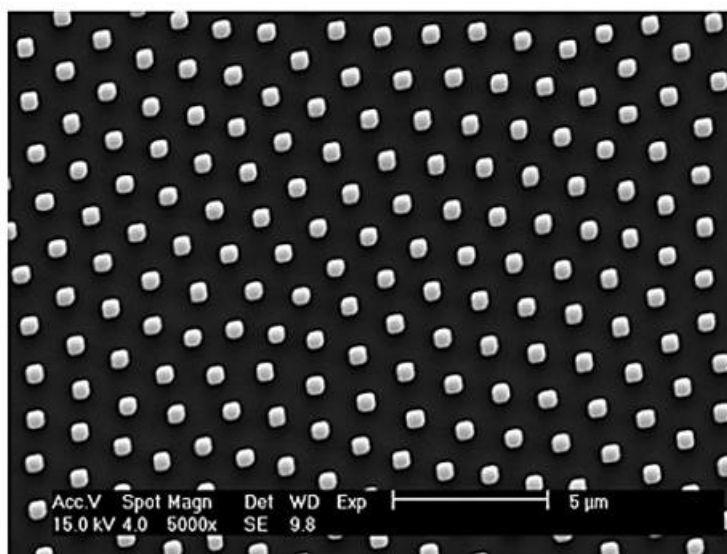
Obr. 4 Srovnání mechanických vlastností materiálů s polykrystalickou, polykrystalicky směrově krystalizovanou a monokrystalickou strukturou [4]

4. Slitiny na bázi Ni-Al-Mo v usměrněném stavu

Intermetalické sloučeniny na bázi Ni-Al se staly v poslední době velmi slibnými kandidáty pro vysokoteplotní aplikace. Tyto slitiny mají několik velmi atraktivních vlastností včetně nízké hustoty ($\sim 6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), vysoké teploty tavení (1638°C), vysokou tepelnou vodivost ($\sim 80 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), či vynikající odolnost vůči vysokoteplotní oxidaci až do 1300°C [8, 9].

Nicméně, stejně jako u mnoha dalších intermetalických sloučenin, jsou tyto vynikající vlastnosti doprovázeny nedostatkem tažnosti a lomové houževnatosti při nízkých teplotách [10]. Tyto nedostatky mohou být odstraněny vhodným legováním, či vhodným tepelným zpracováním. Příkladem mohou být slitiny na bázi Ni-Al-Mo. Jedná se o ternární eutektické slitiny patřící mezi směrově krystalizované in-situ kompozity. Matrice slitiny Ni-Al-Mo je tvořena fázemi γ/γ' (tuhý roztok Al v Ni/zpevňující fáze Ni_3Al) a je dále zpevněna molybdenovými vlákny, tuto fázi označujeme jako fázi α [11, 12].

Do této skupiny slitin na bázi Ni-Al-Mo lze také zařadit například slitinu s označením IC6SX, která má nominální složení Ni-8Al-14Mo (hm. %) [11]. Na obrázku 5 je možné vidět snímek z řádkovacího elektronového mikroskopu znázorňující pravidelnou distribuci molybdenových vláken v příčném řezu in-situ kompozitu pěstovaného rychlostí 60 mm/h.



Obr. 5 Slitina IC6SX s pravidelnou distribucí Mo vláken [12]

4.1 Kompozitní materiály

Kompozit je materiál složený ze dvou a více složek (fází), které mají navzájem odlišné chemické a fyzikální vlastnosti. Nejčastěji je možné se setkat s kompozitními materiály složenými ze dvou fází, a to například v případě, kdy je výztuž v podobě vláken, či částic, rozložená v základním materiálu, tedy matici (obr. 6) [4, 13].

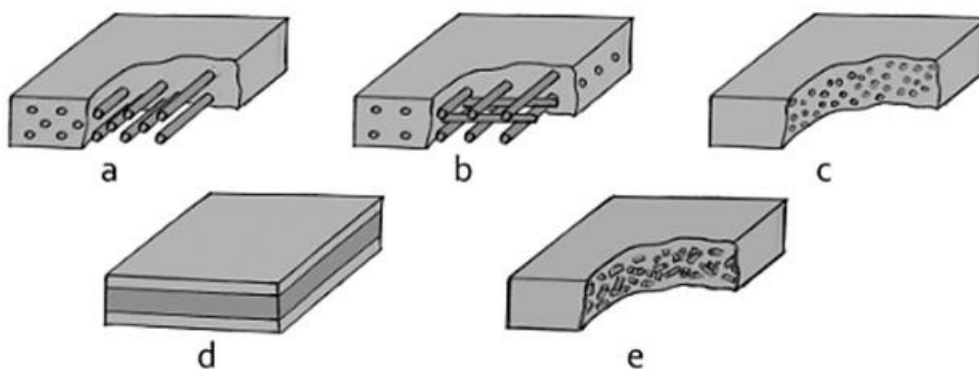
Kompozity můžeme rozlišit jednak podle typu matrice, či tvarů a rozměrů výztuže.

Dělení kompozitů podle typu matrice:

- Kompozity s kovovou matricí – MMC (Metal Matrix Composites)
- Kompozity s polymerní matricí – PMC (Polymer Matrix Composites)
- Uhlík-uhlík kompozit – CCC (Carbon-Carbon Composites)
- Kompozity s keramickou matricí – CMC (Ceramic Matrix Composites)
- Kompozity se skleněnou matricí – GMC (Glass Matrix Composites)

Kompozity je možné také rozdělit podle rozměrů a tvarů zpevňující fáze – výztuže:

- Rozměry výztuže
 - Mikrokompozitní
 - Makrokompozitní
 - Nanokompozitní
- Tvar výztuže
 - Vláknové kompozity – kontinuální vlákna, krátká vlákna
 - Částicové kompozity – sférické částice, destičkovité částice



Obr. 6 Kompozity zpevněné: (a) jednosměrnými dlouhými kontinuálními vlákny; (b) dvousměrnými dlouhými kontinuálními vlákny; (c) částicemi; (d) pomocí vrstvení (sendvičový kompozit); (e) krátkými vlákny náhodně orientovanými [14]

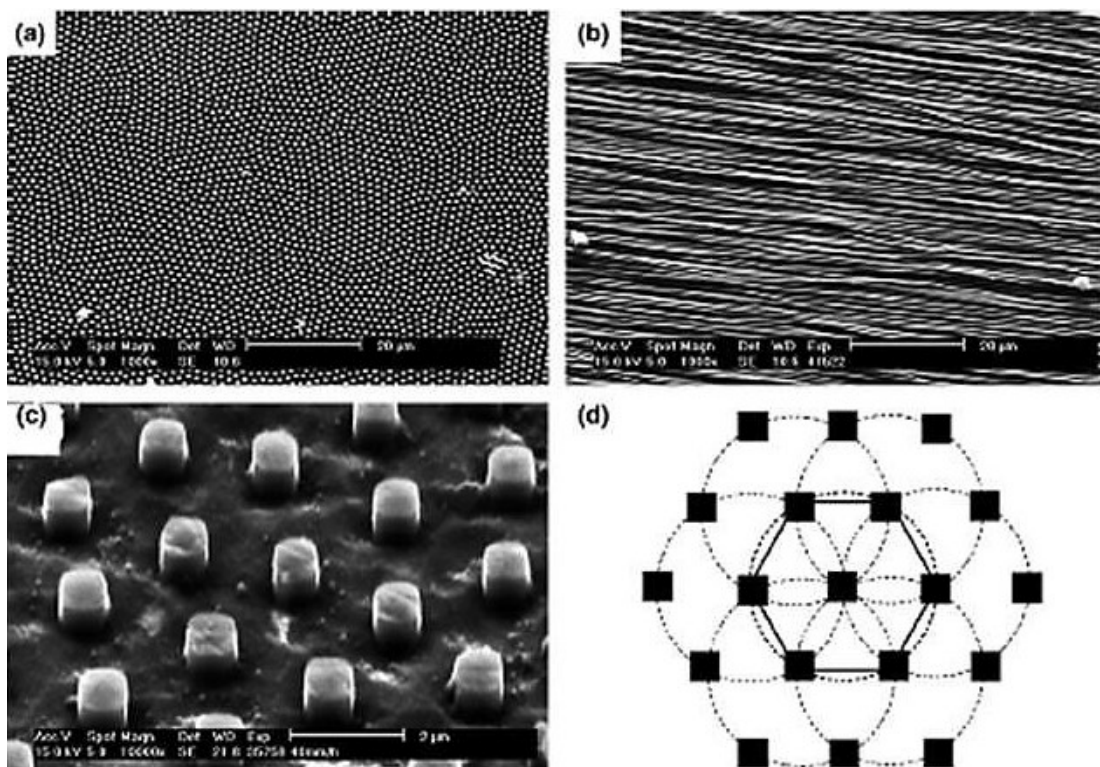
Vlastnosti kompozitních materiálů jsou velmi specifické podle jejich složení a struktury. Některé kompozity se vyznačují vysokou pevností, nízkou hmotností, či vysokou pevností při únavovém zatížení, některé zase odolností vůči korozi, vůči vysokým teplotám, jiné jsou odolné vůči nárazům a mají výborné tepelně izolační, mechanické a technologické vlastnosti. Mezi jeden z nejznámějších kompozitů patří například železobeton [4, 13].

4.1.1 Kompozity in-situ

Metody směrové krystalizace mnoha eutektických slitin umožňují získat tzv. přirozené in-situ kompozitní materiály s vláknitou strukturou, jak je možné vidět na obrázku 7. Tyto kompozity jsou připravovány s kovovou maticí a zpevňujícími vlákny. Mezi tyto přirozené vláknité kompozity, které krystalizují tzv. in-situ, je možno začlenit materiály, jako jsou slitiny CoTaC, NiTaC, ale také slitiny na bázi Ni-Al-Mo [1]. Konkrétním příkladem může být slitina označená IC6SX s nominálním složením Ni-8Al-14Mo [11].

Slitina IC6SX je využívána především pro vysokoteplotní konstrukční aplikace (lopatky turbín v leteckém průmyslu), a byla vyrobena původně ze směrově krystalizované slitiny na bázi Ni_3Al s označením IC6. Slitina IC6 byla vyrobena pro použití v rozmezí teplot 1050-1150 °C. Vykazuje poměrně nízkou hustotu $7,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, vysokou teplotu tavení 1350 °C a velmi dobré hodnoty mechanických vlastností [11, 15, 16].

Slitiny na bázi NiAl-Mo po směrové krystalizaci mají ve své struktuře molybden ve formě vláken, a řízením podmínek krystalizace je možné regulovat velikost těchto vláken [11, 15].



Obr. 7 Snímky mikrostruktury eutektické slitiny na bázi NiAl-Mo s usměrněným tuhnutím pořízené pomocí SEM: (a) příčný řez; (b) podélný řez; (c) větší zvětšení v příčném řezu; (d) schématický diagram ukazující pravidelnost rozložení molybdenových vláken – šestihranný vzor [17]

Na obrázku 7 je znázorněna distribuce molybdenových vláken v podélném i příčném řezu slitiny na bázi kompozitu Ni-Al-Mo. Na snímku (c) je možné vidět čtvercový tvar molybdenových vláken, která vykazují stejnou distribuci v základní matici NiAl [17].

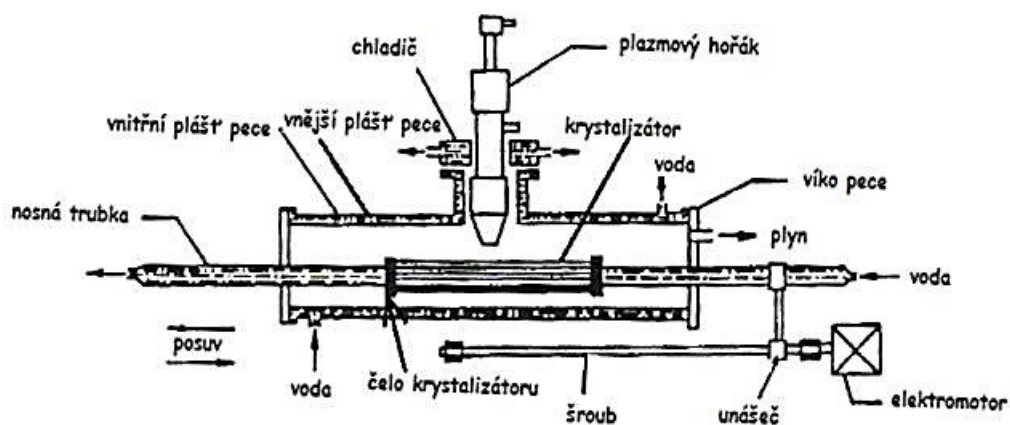
5. Technologie přípravy slitin na bázi Ni-Al-Mo

Proces samotné přípravy slitin na bázi Ni-Al-Mo je z důvodu složení a obsahu prvků s velmi vysokou teplotou tání vícefázový. Pro výrobu samotné slitiny je nejprve využito předslitiny Ni-Mo vyrobené nejčastěji metodou plazmového tavení, která je dále popsána v kapitole 5.1. Pro výrobu konečné slitiny je využito procesu vakuového indukčního tavení (kap. 5.2), metody skull-melting (kap. 5.3), či technologie Exo-MeltTM (kap. 5.4). Finální odlití je prováděno licími metodami, které jsou níže popsány v kapitole 5.5 [18, 19, 20].

Závěrečné technologie přípravy slitin na bázi Ni-Al-Mo v usměrněném stavu jsou primárně založeny za využití metod směrové krystalizace (kap. 5.6) [18].

5.1 Plazmové tavení

K výrobě speciálních slitin, tedy slitin se střední teplotou tání (Fe, Co, Ni) či vysokou teplotou tání (Ti až Mo), byla vyvinuta na Katedře materiálového inženýrství VŠB-TU Ostrava pro specifické aplikace při přípravě vysoce čistých kovů metodou zonálního tavení plazmová pec. Tato pec obsahuje horizontální měděný vodou chlazený krystalizátor pracující s nízkoteplotním plazmatronem [18]. Schéma zařízení je možné vidět na obrázku 8.



Obr. 8 Schéma zařízení pro plazmové tavení kovů, upraveno podle [18]

Plazma vzniká termickou ionizací plynů (argon, dusík, vodík a další inertní plyny) v elektrickém oblouku a jako generátory nízkoteplotního plazmatu jsou využívány plazmové hořáky. Plazmové hořáky pracují s elektrickým obloukem koncentrovaným tryskou a aerodynamickým spoluúčinkem proudících plynů [18].

Plazmová pec pracuje s mírným přetlakem atmosféry ionizovaného plynu nebo směsi plynů (Ar, Ar-N₂, Ar-H₂) a umožňuje dosažení teplot v plazmovém oblouku až 10 000 K.

Plazmotvorný plyn také zabezpečuje dostatečnou rafinaci kovů prostřednictvím reakcí $\text{Ar}^+ + \text{e}^-$ s lázní, reakcemi kyslíku a vodíku v plazmě s příměšovými prvky v tavenině a odplynování prchavých látek z přehřáté lázně [18].

5.2 Vakuové indukční tavení

Metoda vakuového indukčního tavení (VIM - Vacuum Induction Melting) byla původně využívána pouze pro speciální potřeby v průmyslu. V současnosti se tato technologie stává základem pro výrobu vysoce kvalitních materiálů, jako jsou například materiály pro letecký průmysl [19, 20].

Mezi slitiny, které mohou být taveny metodou VIM, lze zařadit superslitiny niklu pro vysokoteplotní aplikace, mezi něž patří také slitiny na bázi Ni-Al-Mo, dále nerezové oceli pro nukleární využití, slitiny kobaltu pro použití v medicíně, či velmi čisté magnetické slitiny s vysokou permeabilitou. Takto vyrobené slitiny jsou dále využívány ve velice náročných podmínkách [19, 20].

Vakuové indukční tavení kovů se provádí pomocí elektrické indukce ve vakuu, které umožňuje odstranit také škodlivé stopové prvky, nežádoucí plyny a těkavé prvky. Díky indukčnímu ohřevu je zajištěno promíchávání taveniny a tím její homogenizace. Samotné tavení se uskutečňuje v peci, která je opatřena žáruvzdornou výduskou, či v kelímku uvnitř indukční cívky chlazené vodou. Pec je kompletně uzavřena do svařované ocelové a vodou chlazené pecní komory, ve které se dosahuje vakua pomocí série čerpadel. Vsázka je poté roztavena, vyčištěna a odlita do tvaru ingotu, či požadované formy, stále ve vakuu, nebo v inertní atmosféře [19, 20].

Tento proces technologie VIM umožňuje rafinaci kovů a slitin, které obsahují prvky se silnou afinitou k určitým plynům, například ke kyslíku [19, 20].

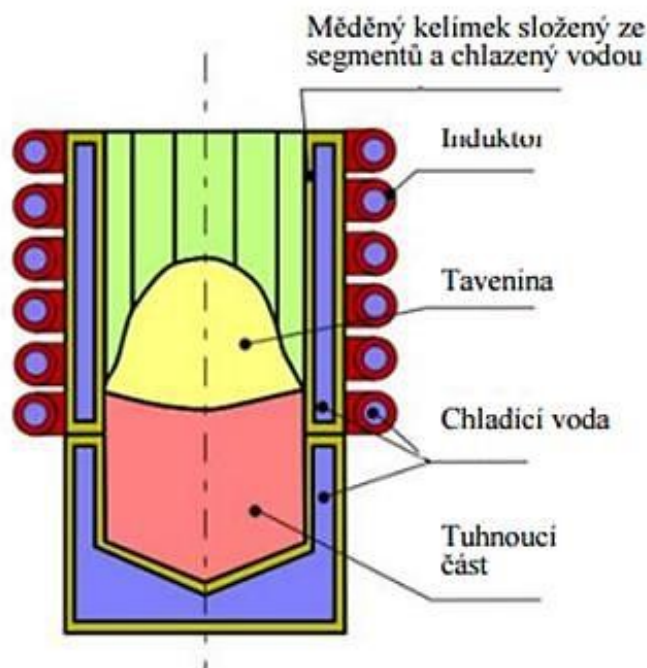
5.3 Metoda Skull-Melting

Jedná se o další z možných procesů přípravy slitin na bázi Ni-Al-Mo s možností tavení reaktivních kovů s vysokou teplotou tání (Ta, Nb, Ti, Mo) založený na bezkontaktním přenosu energie do vsázky s vysokou frekvencí elektromagnetického pole vysoké intenzity [20, 21, 22].

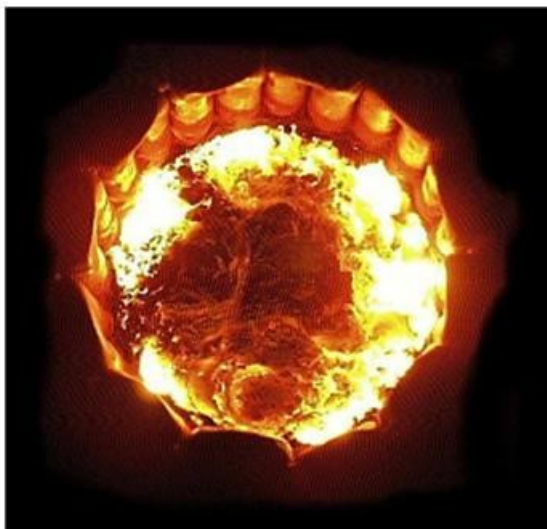
Vsázka, tedy materiál, který je určen k tavení, představuje nejteplejší část celého systému, a proto je metoda Skull-melting také nazývána jako metoda tavení se studeným kelímkem, či levitační tavení [22].

Metoda je založená na technologii natavování vsázky ve vodou chlazeném měděném kelímku a je vhodná pro tavení elektricky nevodivých materiálů, jako jsou sklo a oxidy. Během procesu tavení vytváří roztavený materiál na stěnách kelímku tuhou vrstvu, tzv. „krustu“ (skull), která brání přímému kontaktu kelímku s taveninou [20, 21]. Vlivem působení elektromagnetického pole vyvolaného indukční cívkou vznikají v samotném kelímku vířivé proudy, dochází tedy k promíchávání a homogenizaci taveniny [21, 22].

Tavení je realizováno ve vakuové indukční peci, je tedy možné jej provádět ve vakuu, či jiné ochranné atmosféře. Princip této metody je zobrazen na obrázku 9, na obrázku 10 je možné vidět pohled shora do kelímku s roztavenou vsázkou [23].



Obr. 9 Schéma uspořádání indukční pece se studeným kelímkem [23]



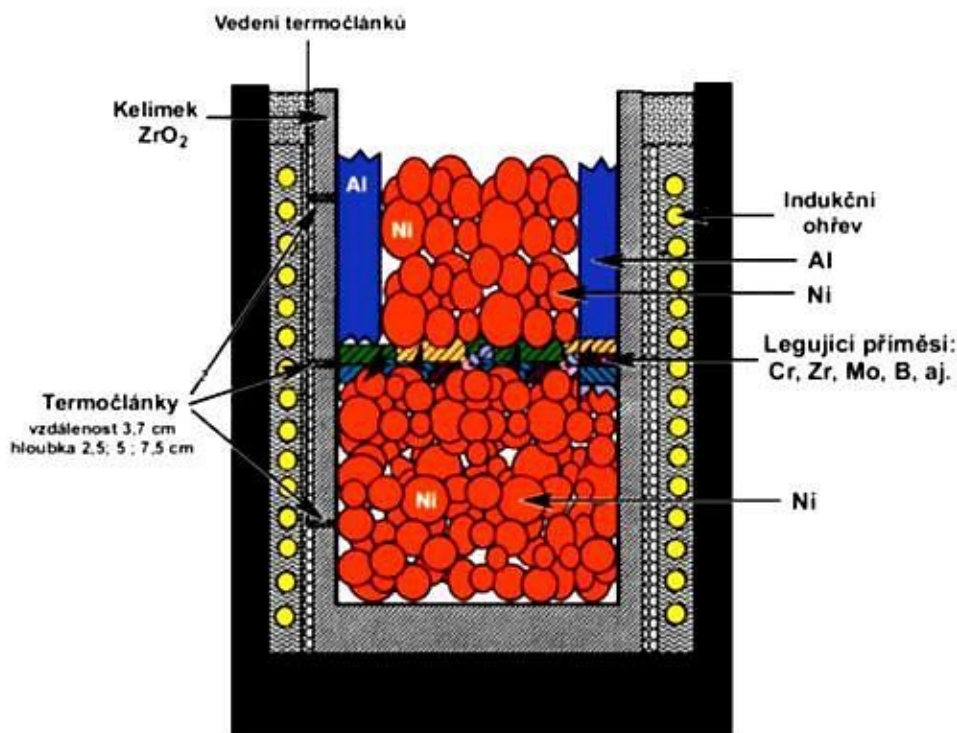
Obr. 10 Pohled shora do studeného kelímku s roztavenou vsázkou [24]

5.4 Reakční tavení – Exo-Melt™

Metoda reakčního tavení je jednou z dalších možných příprav slitin na bázi Ni-Al-Mo. Tato metoda využívá exotermické reakce, která vzniká v průběhu přípravy intermetalických sloučenin vlivem tavení hliníku. Metoda je vhodná pro výrobu intermetalických sloučenin Ni_3Al a Fe_3Al , a byla patentována pod názvem Exo-Melt™ [20, 25].

Princip výroby Ni_3Al spočívá v uspořádání navážky surovin v peci takovým způsobem, aby se při natavování uvolnilo velké množství tepla a došlo tedy k exotermické reakci. Do horní části pece se vkládají na kraj stěny pece kusy Al a mezi ně kusy Ni v poměru vhodném ke vzniku NiAl . Do spodní části pece se poté dává pouze nikl. Rozhraní mezi spodní částí pece a horní částí pece je vyplněno legujícími prvky, jako například Cr, Zr, Mo či B. Rozložení všech těchto surovin včetně uspořádání samotné pece je možné vidět na obrázku 11 [20, 25].

Ohřev je realizován indukčně, tedy pomocí indukčních cívek, a prostřednictvím tohoto způsobu ohřevu se pec zahřeje přibližně na 700-800 °C. Roztavený hliník, jehož teplota tavení je 660 °C se dostává do kontaktu ještě s neroztaveným niklem ($T_{\text{M}(\text{Ni})}=1455\text{ °C}$) za vzniku silně exotermické reakce, v důsledku které dochází okamžitě ke sloučení za vzniku fáze NiAl . Během této reakce vzniká značné množství tepla, vlivem kterého dojde k přehřátí taveniny NiAl a následnému roztavení legujících prvků. Nezareagovaný hliník se dále slučuje se zahřátým niklem za vzniku další fáze NiAl , která dále reaguje s niklem na spodku pece, kelímku, za vzniku sloučeniny Ni_3Al [20, 25].



Obr. 11 Uspořádání pece pro reakční tavení [20]

5.5 Lící metody

Proces odlití je předposlední fází přípravy směrově uspořádaných slitin na bázi Ni-Al-Mo. Poslední fází přípravy je samotná směrová krystalizace.

Slitiny tohoto druhu je možné odlít několika způsoby, například odstředivým litím, či litím gravitačním.

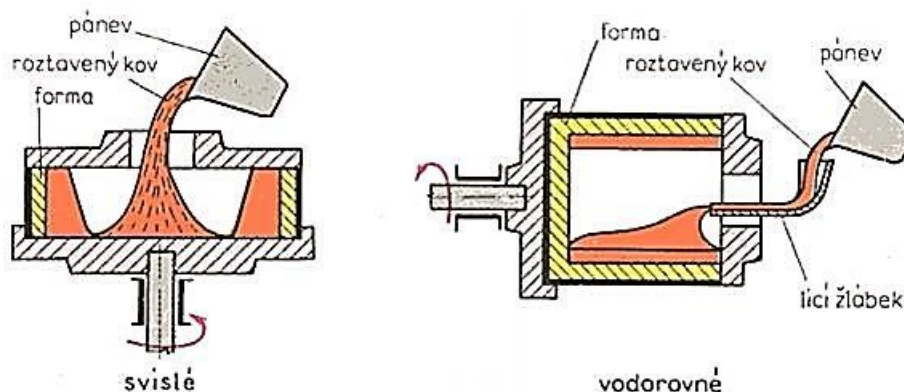
Odstředivé lití

Odstředivé lití patří mezi rozměrově přesné, velmi rychlé a levné technologie odlévání. Odlitky vyrobené touto metodou není nutné již dále nějak povrchově upravovat, či opracovávat. Obecně se celý technologický postup skládá ze tří etap, kde první etapou je výroba modelů, druhou etapou výroba formy a poslední etapou samotné odlévání [26-29].

Existují tři základní technologie odstředivého lití, mezi které patří odstředování, poloodstředivé lití a pravé odstředivé lití, dále je možno tyto technologie klasifikovat dle polohy rotující kokily do dvou základních skupin, a to vertikální odstředivé lití a horizontální odstředivé lití (obr. 12) [28, 29, 30].

Princip metody odstředivého lití je založen na procesu lití roztaveného kovu prostřednictvím lící pánve do rotující formy. Forma, vyrobená z oceli, litiny nebo grafitu, jejíž vnitřní stěny jsou potaženy žáruvzdorným materiálem, se otáčí kolem své osy vysokou

rychlostí. Vlivem odstředivé síly je zajišťován potřebný tlak na roztavený kov, který pomáhá ke správnému zatékání. Touto metodou lze vyrobit zátky, těla ventilů, kapot, třmenů a další průmyslové odlitky [26 – 29].



Obr. 12 Typy odstředivého lití [30]

Metoda poloodstředivého lití využívá menších otáček než metoda odstředivého lití, je potřeba pouze takové síly, aby roztavený kov zatekl do vnějšího okraje formy. Touto metodou se vyrábí kola a kladky [27, 29].

Gravitační lití

Proces gravitačního lití je založen na plnění formy roztaveným kovem vlivem jeho tíhy a gravitačního působení, a patří vedle odstředivého lití mezi další perspektivní technologie přípravy odlitků na bázi Ni-Al-Mo. Gravitační lití je možné provádět do pískové, kovové či keramické formy a konkrétní technologie se volí dle charakteristiky slitiny, přesnosti rozměrů a jakosti povrchu požadovaného odlitku [20, 31, 32].

Gravitační lití do pískové formy je výhodné z důvodu výroby jakéhokoliv odlitku bez ohledu na složitost, tvar, rozměry či materiál. Nevýhodou ale bývá nízká přesnost a jakost povrchu. Hotový odlitek je nutno očistit obráběním [20, 31].

Díky vyššímu ochlazovacímu účinku při použití kovových forem dochází k vytvoření jemnější struktury odlitku, a tudíž má výsledný odlitek mnohem vyšší kvalitu povrchu. Jedná se o metodu tvarově a rozměrově přesnější, avšak nevýhodou je poměrně drahá výroba formy a následná potřeba tepelného zpracování (ke snížení vnitřních pnutí) vyrobených odlitků touto cestou [32]. Princip odlévání roztaveného kovu gravitačním litím je možno vidět na obrázku 13.



Obr. 13 Gravitační lití lopatek turbín, upraveno podle [20]

5.6 Metody usměrnění struktury

V současnosti je kladen stále větší důraz na kvalitu materiálu, jeho vlastnosti a v některých oblastech především na jeho čistotu. Mezi základní rafinační krystalizační procesy můžeme zařadit směrovou krystalizaci, či zonální tavení [18, 33, 34].

Pomocí výše zmíněných metod usměrnění struktury lze také získat materiál s řízenou strukturou, například strukturou sloupcovitou s řízenou velikostí zrna, či strukturu monokrystalickou [35].

5.6.1 Směrová krystalizace

Směrová krystalizace je rafinační metodou, u které dochází k přerozdělení příměsí na rozhraní krystal – tavenina, to znamená na rozhraní tuhé (solid) a tekuté (likvid) fáze [33, 34].

Základní princip metody (obr. 14) je založen na pomalém posuvu fázového rozhraní roztaveným ingotem rafinovaného materiálu o délce l_0 a výchozí koncentraci C_0 . Během toho na nově tuhnuoucím rozhraní dochází k přerozdělení příměsí a nečistot přítomných v základní látce [33, 35].

Vztah mezi rozdělovacím koeficientem, množstvím utuhlé látky a koncentrací při směrové krystalizaci je možné zapsat rovnicí (1):

$$C_x = C_0 k (1 - g)^{k-1} \quad (1)$$

kde

C_x ... koncentrace příměsí v krystalu,

C_0 ... výchozí průměrná koncentrace příměsí v celém objemu taveniny,

k ... rozdělovací koeficient příměsového prvku B v základní složce (látce) A,

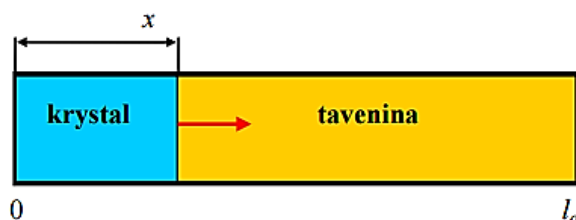
g ... poměrná část utužlého krystalu, kterou lze vyjádřit dle rovnice (2):

$$g = x/l_0 \quad (2)$$

kde

l_0 ... celková délka ingotu před tavením,

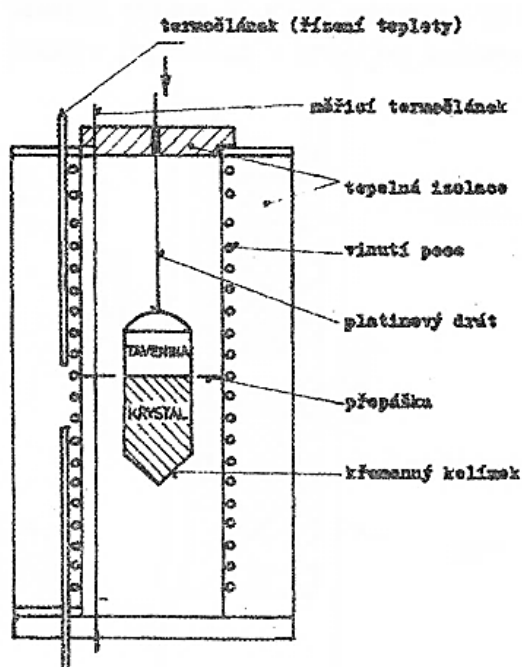
x ... vzdálenost od počátku ingotu.



Obr. 14 Princip směrové krystalizace, rozhraní se posouvá směrem doprava, upraveno podle [36]

5.6.1.1 Bridgmanova metoda

Jedná se o jednu z nejjednodušších metod směrové krystalizace. Existuje ve dvou základních uspořádáních – horizontální a vertikální [33, 35]. Na obrázku 15 je možné vidět schéma vertikálního uspořádání Bridgmanovy metody.



Obr. 15 Bridgmanova metoda – vertikální uspořádání pece [33]

Ampule (kelímek) se vsázkou a zárodkem, který je umístěný ve spodní části, je vložena do teplotního pole pece, kde dochází k úplnému roztavení kovu. Poté dochází k pomalému

průchodu kelímku strmým teplotním gradientem, a následné směrové krystalizaci taveniny a k růstu krystalu [18, 33, 35].

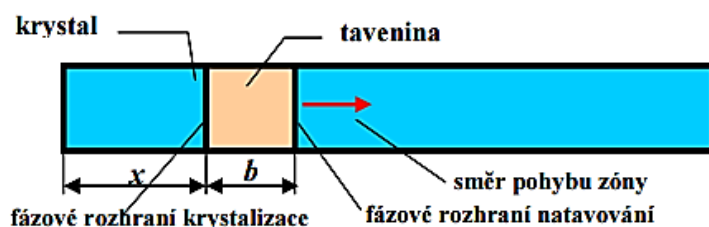
Existují tři typy uspořádání:

- Pec je stacionární a kelímek se pohybuje z oblastí vysokých teplot, kde dochází k natavení kovu, do oblastí teplot nižších, kde dochází ke krystalizaci.
- Pec je mobilní a pohybuje se přes pevně uchycený kelímek – vhodné pro práci ve vakuu.
- Pec i kelímek jsou stacionární. Ke směrové krystalizaci dochází pomocí řízení teploty pece [33, 35].

5.6.1.2 Zonální tavení

Jedná se o výběrovou metodu směrové krystalizace, která je využívána buď k rafinaci látek na vysokou čistotu, při níž dochází k řízenému rozdělování příměsí a nečistot v úzké natavené zóně materiálu opakovaným rafinačním krystalizačním procesem, či k usměrnění struktury v celém přetaveném objemu materiálu [18, 33, 37].

Během zonálního tavení je natavená pouze definovaná část ingotu – tzv. úzká zóna o šířce b . Tato natavená zóna s koncentrací příměsí v tavenině C_L obsahuje během svého postupu ingotem dvě rozhraní (obr. 16).



Obr. 16 Princip zonálního tavení [36]

První rozhraní obsahuje původní tuhou fázi, která je do zóny postupně natavována. Jedná se o tzv. frontu natavování ($x+b$). Druhé rozhraní tvoří roztavená zóna – roztavený a konvekcemi v tavenině homogenizovaný materiál – v místě (x) o koncentraci C_L , která opět tuhne, ovšem s novou koncentrací $C(x)$. Jedná se o tzv. frontu tuhnutí (krystalizace).

První průchod zóny ingotem lze popsat rovnicí (3):

$$C_x = C_0 \left[1 - (1 - k) \exp \left(-\frac{kx}{b} \right) \right] \quad (3)$$

kde

C_0 ... výchozí koncentrace dané příměsí v celém objemu ingotu

b ... šířka natavené zóny

C_x ... nová koncentrace příměsi v utuhlé části ingotu v místě x po jednom průchodu
 k ... rozdělovací koeficient

Stejně jako Bridgmanova metoda, existují techniky zonálního tavení také ve dvou uspořádáních – vertikální, horizontální.

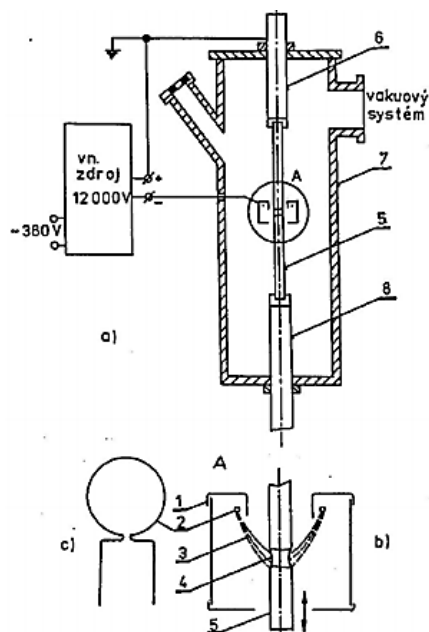
Zařízení (zonální pec) pro směrovou krystalizaci kovů horizontálním zonálním tavením v lodičce je sestaveno ze tří částí: z lodičky se vsázkou, ze zdroje ohřevu, který je schopný vytvořit úzkou roztavenou zónu ve vsázce a z mechanismu pohybu lodičky či zdroje ohřevu. Materiál, ze kterého je vyrobena lodička, nesmí kontaminovat tavený kov stejně jako atmosféra v peci. Zárodek se vkládá do spodní části lodičky v případě výroby monokrystalů, přičemž je nutné udržovat konstantní velikost natavené zóny během průchodu vzorkem. K udržení této konstantní velikosti zóny napomáhá strmý teplotní gradient udržovaný na obou koncích zóny [33, 37].

Jako zdroj ohřevu může být použit odporový ohřev, elektrický oblouk, urychlený svazek elektronů pomocí elektrického pole, vysokofrekvenční indukované proudy atd. Pro vysokotavitelné kovy se nejčastěji využívá elektronového či plazmového ohřevu, které zabezpečují vysokou teplotu a umožňují velmi dobré řízení procesu. Kovy se střední teplotou tání jsou taveny pomocí indukčního ohřevu [18, 37].

K výrobě speciálních slitin se využívá primárně plazmového ohřevu.

Vertikální zonální tavení, neboli metoda visuté zóny, kterou je možno také znát pod zkratkou FZ – floating zone, je technika bezkelímkového zonálního tavení. Jedná se o velmi efektivní techniku, a pro tuto chvíli se jedná o jednu z nejužívanějších metod rafinace, směrové krystalizace a přípravy monokrystalů reaktivních a vysokotavitelných kovů.

Na obrázku 17 je možné vidět uspořádání vertikální zonální pece. Toto schéma je rozděleno do tří částí. V části a) je zaznamenán řez tavícím zařízením, v části b) řez fokusačním systémem a v poslední části c) je možné vidět tvar wolframové katody. Pod čísly jsou zaznamenány jednotlivé části tohoto zařízení: 1 – fokusační systém z Mo plechů, 2 – katoda (W – drát o průměru 0,5 mm), 3 – svazek elektronů, 4 – roztavená zóna, 5 – kov určený k tavení, 6 – horní držák tyče, 7 – plášť recipientu, 8 – dolní držák tyče [36].



Obr. 17 Uspořádání pece pro vertikální metodu zonálního tavení pomocí elektronového ohřevu zóny ve vakuu [36]

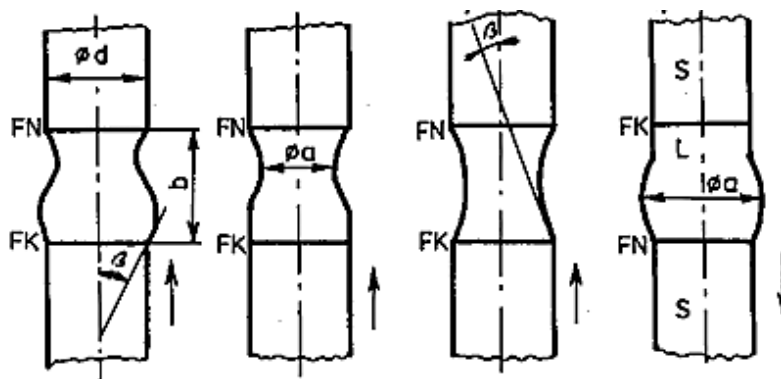
Vytvoření úzké roztavené zóny je možno realizovat například pomocí vysokofrekvenčního, elektronového, laserového či solárního ohřevu.

Příkladem může být technika elektronového zonálního tavení ve vysokém vakuu za použití vhodných orientovaných zárodků, díky které je možno připravit monokrystaly vysokotavitelných kovů, jako jsou wolfram, molybden, tantal, niob, vanad, titan a další [33, 37]. Na obrázku 18 je ukázka zařízení pro elektronové zonální tavení metodou visuté zóny.



Obr. 18 Elektronová zonální pec DI EPV 6000

Zóna je zachovávána ve vznosu prostřednictvím sil povrchového napětí. Její stabilita a tvar (obr. 19) je závislá na mnoha významných činitelích a to na gravitaci, na povrchovém napětí, hustotě taveniny, koncentraci příměsí a také na směru pohybu zóny. K udržení této stability je využíváno vnějšího magnetického pole s tzv. podpůrnou frekvencí [33].



Obr. 19 Různé tvary zavěšené zóny při elektronovém zonálním tavení: FK – fronta krystalizace, FN – fronta natavování, $\uparrow\downarrow$ - směr pohybu zón [33]

Monokrystaly, které byly získány touto metodou, nebývají příliš dokonalé, zvláště při velkých průměrech tyče. V procesu růstu krystalu se ve vzorku vyskytují značné teplotní gradienty, fázové rozhraní krystal-tavenina bývá zakřivené, a v důsledku toho vznikají v krystalu mechanická pnutí. I přesto byly tímto způsobem zdárně vypěstovány monokrystaly molybdenu a wolframu, které se dále využívají ve světelné technice, jako termoelektrické měniče, materiály termočlánků, spirály elektrovakuových přístrojů, příklady proudu u výbojek atp. Dále byly pomocí této metody vyrobeny i monokrystaly tantalu (fólie pro subminiaturní kondenzátory) a niobu (supravodiče) [18, 33, 37].

Konkrétním příkladem může být také příprava kompozitu Ni-Al-Mo, kde fáze na bázi NiAl tvoří matrici a molybdenová vlákna výztuž (obr. 5). Příprava tohoto kompozitu může být realizována pomocí zárodku metodou visuté zóny (floating zone) [17, 38].

Zárodek se částečně nataví spolu se vzorkem slitiny Ni-Al-Mo a vytvoří se rozhraní o určité šířce zóny. Dochází k pomalému posuvu natavené zóny, během kterého roste krystal z původní slitiny se stejnou krystalografickou orientací, jakou nese zárodek [17, 38].

6. Hodnocení mechanických vlastností

Pro hodnocení mechanických vlastností slitin se využívá řady metod, tedy mechanických zkoušek, posuzujících chování materiálů při jeho zatížení vnějšími silami. Mezi posuzované vlastnosti patří zejména pevnost (odolnost materiálu proti porušení soudržnosti), tvrdost (odolnost materiálu proti deformaci jeho povrchových vrstev), houževnatost (odolnost materiálu proti porušení při jeho deformování), či pružnost (schopnost materiálu vracet se do původního tvaru a rozměrů) [39, 40].

Mechanické zkoušky lze podle průběhu zkušebního zatížení rozdělit na zkoušky statické, při kterých se zatížení zvyšuje pozvolně, či dynamické, při kterých zatížení působí náhle nebo proměnlivě [40].

Mezi statické zkoušky lze zařadit zkoušky pevnosti v tahu, v tlaku, zkoušky ohybem či stříhem a krutem.

V průběhu statických mechanických zkoušek je sledována především pevnost materiálu. Největší význam ze všech statických zkoušek má zkouška pevnosti v tahu. Zkušebním vzorkem bývá válcová nebo plochá tyč se zvětšenými konci upravenými tak, aby je bylo možné uchytit v čelistech zkušebního stroje [40].

Obdobou tahové zkoušky je zkouška pevnosti v tlaku. Zde jsou zkušební vzorky zatíženy (obr. 20) dvěma stejně velkými silami (F), působícími tlakem v podélné ose vzorku.

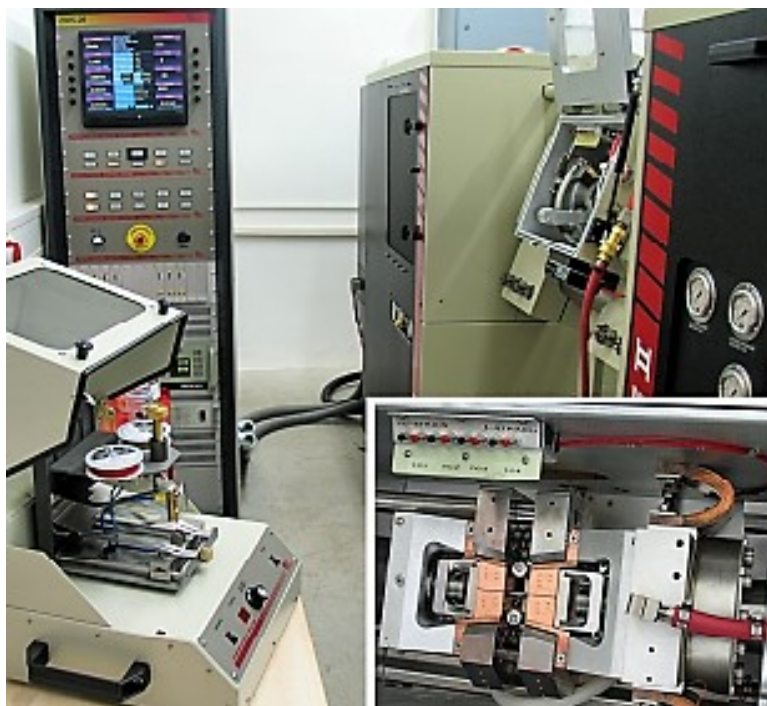
Tradiční tahové a tlakové přístroje jsou typické příliš nízkými rychlostmi deformace do 10^{-1} s^{-1} . Avšak pro výzkum deformačního chování materiálu při tváření za tepla jsou tyto rychlosti nedostačující [39, 40].



Obr. 20 Ukázka vzorku před a po tlakových zkouškách, upraveno podle [39]

Existence moderních počítačově řízených plastometrů, například typu Gleeble (obr. 21), umožňuje namáhat zkoušené vzorky tlakem či tahem, tvářet speciální ploché vzorky rovinnou deformací, bezprostředně před zkoušením natavovat vzorek, aplikovat velmi rychlé teplotní změny i deformační rychlosti v dostatečně širokém rozmezí (od $10^{-2} - 10^2 \text{ s}^{-1}$), což umožňuje

spolu s přesnou regulací deformace a teploty simulovat podmínky skutečných tvářecích operací [40].



Obr. 21 Sestava simulátoru HDS-20, vpravo dole pohled do pracovní vakuové komory, vlevo dole svářečka termočlánekových drátů [39]

Zkouška jednoosým tlakem, jak už bylo výše zmíněno, se využívá ke zjišťování křivek napětí – deformace (napětíové křivky). Tato zkouška probíhá obvykle na vzorcích ve tvaru válečku o průměru cca 10 mm a výšce cca 12 mm [39].

Během této zkoušky je nutné dodržet stálé podmínky, jako je stálá deformační rychlost, přesné teploty deformace a velikosti aplikované deformace.

Výsledná data získána zkouškou jednoosým tlakem se dají využít k určení aktivační energie materiálu tvářeného za tepla, k popisu kinetiky dynamické rekrystalizace, či k sestavení modelů deformačních odporů [39].

Mezi zkoušky dynamické řadíme například zkoušky rázem, či zkoušky opakovaným namáháním (únavové zkoušky) [40].

7. Cíle práce

Cílem této diplomové práce je provést základní charakteristiku niklových legovaných slitin se zaměřením na slitiny používané v usměrněném a monokrystalickém stavu, včetně jejich popisu možných metod přípravy a technologií vedoucích k získání usměrněné struktury. Experimentální část práce je zaměřena na přípravu slitin na bázi Ni_3Al legovaných molybdenem. Tyto slitiny je možné získat i ve formě kompozitů zpevněných vlákny. Podmínky přípravy tohoto typu materiálu jsou však velmi specifické.

Mezi dílčí cíle této diplomové práce:

- Stanovit základní parametry pro přípravu slitin na bázi NiAl a Ni_3Al legovaných molybdenem.
- Připravit odlitky slitin na bázi Ni-Al-Mo s různými obsahy molybdenu za použití předslitiny Ni-Mo tak, aby tyto vzorky byly použitelné pro další zpracování. Ověřit možnosti použití metody zonálního tavení pro získání usměrněné struktury slitin.
- Provést zhodnocení makrostruktury a mikrostruktury slitin na bázi Ni-Al-Mo , které byly připraveny metodou zonálního tavení při různých krystalizačních rychlostech.
- Provést fázovou analýzu slitin metodou EDS. Ověřit, zda získané struktury vykazují charakter přirozeně vláknitého in-situ kompozitu.
- Posoudit vliv procesu zonálního tavení a změny chemického složení na pórovitost a mikrotvrdotu slitin.
- Zjistit základní mechanické charakteristiky experimentálních vzorků pomocí tlakových zkoušek a posoudit vliv podmínek krystalizace během zonálního tavení a množství molybdenu na mechanické vlastnosti slitin na bázi Ni-Al-Mo .

8. Praktická část

Experimentální slitiny měly nominální složení Ni-8Al-14Mo a Ni-8Al-20Mo v hm. %. Pro výrobu slitin byla nejprve připravena předslitina Ni-Mo. Z ní pak byly metodou vakuového indukčního tavení připraveny slitiny s odlišným obsahem molybdenu. Odlitky byly přetaveny metodou zonálního tavení (ZT). Pro hodnocení výchozího stavu byly použity vzorky v litém stavu (LS). V tabulce 7 je přehled experimentálních vzorků včetně podmínek přípravy (L – podélný řez, T – příčný řez, LS – litý stav).

Tab. 7 Přehled vzorků připravených pro experimentální část

Označení slitiny	Označení vzorku	Rychlost krystalizace [mm/h]	Složení v hm. %	Složení v at. %
254	254.1 L	50	78Ni-8Al-14Mo	75Ni-16,7Al-8,2Mo
	254.1 T	50		
	254.3 L	20		
	254.3 T	20		
	254.1 LS	-		
255	255.1 L	50	72Ni-8Al-20Mo	70,8Ni-17,1Al-12Mo
	255.1 T	50		
	255.3 L	20		
	255.3 T	20		
	255.1 LS	-		

8.1 Výroba předslitiny Ni-47Mo

Podle binárního diagramu Mo-Ni bylo zvoleno složení předslitiny tak, aby tato slitina obsahovala dostatečné množství Mo pro legování a její teplota tavení byla co nejnižší [41]. Předslitina o daném složení Ni-47Mo v hm. % (Ni-35,17Mo at. %) byla vyrobena pomocí metody plazmového tavení. Tavení proběhlo pod ochrannou atmosférou Ar 4N8.

Na obrázku 22 je možné vidět uloženou vsázku v plazmové peci, na obrázku 23 jsou poté vyfoceny finální odlitky.

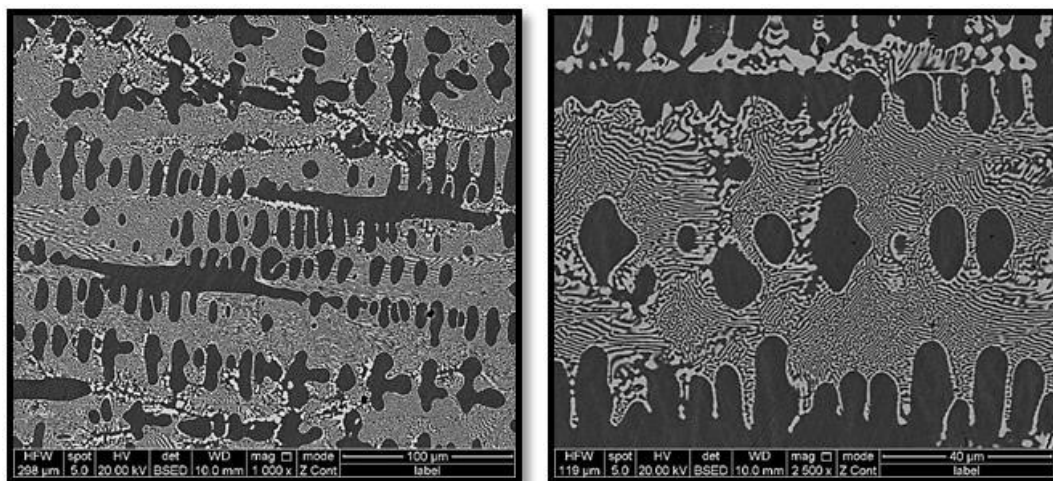


Obr. 22 Ukázka vsázky v plazmové peci



Obr. 23 Ukázka předslitin Ni-47Mo hm. %

Pomocí elektronové mikroskopie na řádkovacím elektronovém mikroskopu QUANTA FEG 450 vybaveného sondou APOLLO X byla provedena EDS analýza předslitiny. Snímky z EDS analýzy je možné vidět na obrázku 24.



Obr. 24 Snímky předslitiny Ni-47Mo (hm. %) z SEM o různých zvětšeních

Plošná EDS analýza

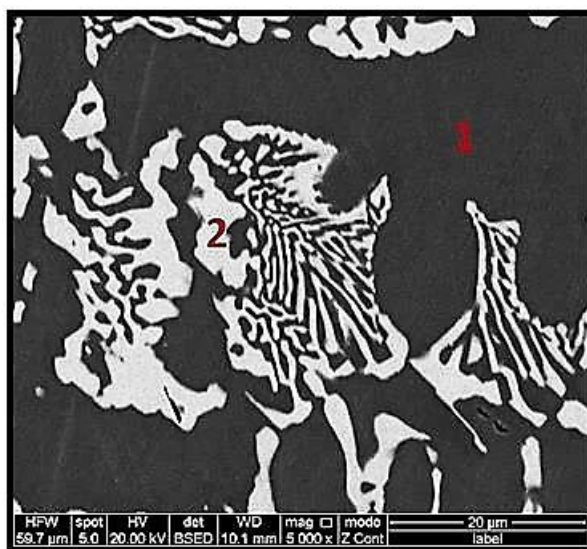
EDS (energievě disperzní spektrometrie) plošná analýza byla provedena při zvětšení 200x s cílem stanovit průměrné hodnoty obsahů niklu a molybdenu v předslitině. Výsledky plošné analýzy je možné vidět v tabulce 8. Průměrné složení předslitiny bylo stanoveno na 55,02Ni-44,98Mo hm. %, což přibližně odpovídá požadovanému složení.

Tab. 8 Výsledky plošné EDS analýzy předslitiny Ni-47Mo

Vzorek		Ni	Mo
Ni-47Mo	w [hm. %]	55,02 ± 0,05	44,98 ± 0,05
	x [at. %]	66,65 ± 0,05	33,35 ± 0,05

Bodová EDS analýza

Bodová EDS analýza probíhala při zvětšení 50 000x za účelem určení chemického složení jednotlivých fází ve dvou bodech vzorku (1 a 2) označených na obrázku 25.



Obr. 25 Bodová EDS analýza předslitiny Ni-47Mo

Na obrázku 25 je možné vidět snímek označený ve dvou bodech, ze kterých bylo určeno chemické složení fází. Chemická analýza tmavě šedé fáze – matrice – byla provedena v označeném bodě 1, a odpovídá chemickému složení 60,33Ni-39,67Mo hm. % (71,31Ni-28,29Mo at. %). Analýza světle šedé fáze byla poté provedena v bodě 2, a odpovídá chemickému složení 41,25Ni-58,76Mo hm. % (53,44Ni-46,56Ni at. %).

Obsah molybdenu byl stanoven EDS analýzou v průměru na 45 hm. %. Původní složení slitiny bylo určeno na 47 hm. % Mo a 53 hm. % Ni. Hodnoty se tedy neliší nijak zásadně, nižší obsah molybdenu určený EDS analýzou může být způsoben například nedostatečným

roztavením části molybdenu. Výsledky EDS analýzy mohou být také ovlivněny okolními fázemi.

Z binárního diagramu Mo-Ni [41] lze ze zjištěného chemického složení určit fázové složení této slitiny. Fáze 1 (tmavě šedá fáze) – určená bodem 1 na obrázku 25, odpovídá dle binárního diagramu fázovému složení MoNi_3 . Fáze 2 (světle šedá fáze) – určená bodem 2 na obrázku 25, odpovídá fázovému složení Mo_7Ni_7 .

Jedná se tedy o eutektickou slitinu, vznikající podle uvedené rovnice 4, s teplotou tání $1312\text{ }^\circ\text{C}$.



8.2 Výroba slitin Ni-8Al-14Mo a Ni-8Al-20Mo

Pro výrobu slitin se složením Ni-8Al-14Mo a Ni-8Al-20Mo v hm. % bylo využito středofrekvenčního liciho zařízení pro indukční tavení speciálních slitin Supercast-Titan. Tavení vsázky probíhalo v korundovém kelímku v atmosféře 6N argonu. Odlití vzorků do tvaru tyčí (obr. 26) bylo provedeno metodou odstředivého lití do grafitové kokily.



Obr. 26 Odlitek a tyče připravené pro ZT slitiny Ni-Al-Mo

Pomocí ručního rentgenového ED-XRF spektrometru DELTA a metodou optické emisní spektrometrie byla provedena analýza průměrného chemického složení jak samotné předslitiny, tak i odlitků. Zjištěné chemické složení přibližně odpovídalo nominálnímu složení slitin.

8.3 Zonální tavení

Vzorky ve formě tyčí (obr. 26) byly směrově krystalizovány pomocí zonálního tavení v elektronové zonální peci DI EPV 6000, kterou je možno vidět na obrázku 18. Metoda zonálního tavení je výše popsána v teoretické části v kapitole 5.6.1.2. Zonální tavení

probíhalo ve vakuu při dvou různých rychlostech krystalizace, a to 20 mm/h a 50 mm/h. Hodnota vakua byla řádově 10^{-4} Pa. Zonální tavení vzorků ve formě tyčí probíhalo ve směru zespoda nahoru.

Uspořádání pece je možné vidět na obrázku 27, na obrázku 28 je ukázka reálné tavené zóny, a na obrázku 29 jsou vyobrazeny finální zonálně přetavené tyče.



Obr. 27 Uspořádání elektronové zonální pece DI EPV 6000



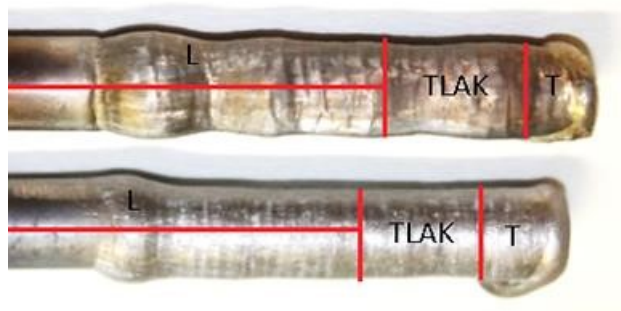
Obr. 28 Ukázka natavené zóny



Obr. 29 Ukázka přetavených tyčí

8.4 Metalografie

Připravené vzorky po zonálním přetavení a v litém stavu (tab. 7) byly pro pozorování makrostruktury a mikrostruktury nařezány a zabakelitovány pomocí zařízení ECOPRES 100 značky Metkon®. Řezání vzorků probíhalo pomocí elektroerozivní drátové řezačky typu EDM CHMER W5F. Z každého vzorku byl připraven podélný (L) a příčný (T) řez pro metalografické pozorování a také vzorek pro tlakovou zkoušku tak, jak je zobrazeno na obr. 30.



Obr. 30 Schéma řezu vzorků: pro příčný (T) řez, podélný (L) řez a tlakové zkoušky

Za účelem následného studia mikrostruktury byly vzorky řádně vybroušeny, vyleštěny a naleptány. Vzorky pro experimentální část této práce byly broušeny a poté leštěny pomocí dvou laboratorních přístrojů. První laboratorní přístroj pro broušení a leštění vzorků je značky MHT KOMPAKT 1031, druhým pak zařízení značky Struers LaboPol-5. Jelikož jsou obě daná zařízení vybavena poloautomatickým přitlačným mechanismem, bylo možné takto vzorky pevně uchytit po třech nebo šesti kusech, a brousit za stálého proudu vody na brusných papírech SiC o zrnitosti 60, 180, 220, 400, 600, 800, 1000, 1200 a 1500. Otáčky poloautomatického přitlačného mechanismu byly nastaveny na 60 rpm, otáčky kotouče na 250 rpm, a samotné broušení na jednotlivých brusných papírech probíhalo cca 3 minuty.

Pro leštění byla použita speciální leštící plátna (textilní sukno) s přídavkem hlínky (Al_2O_3) o zrnitosti 1 a $0,3\ \mu\text{m}$. Vzorčky byly leštěny po dobu 20 min při otáčkách držáku vzorků 60 rpm, otáčky kotouče na 150 rpm. Na vyleštěných vzorcích byla zkoumána pórovitost a mikrotvrdost.

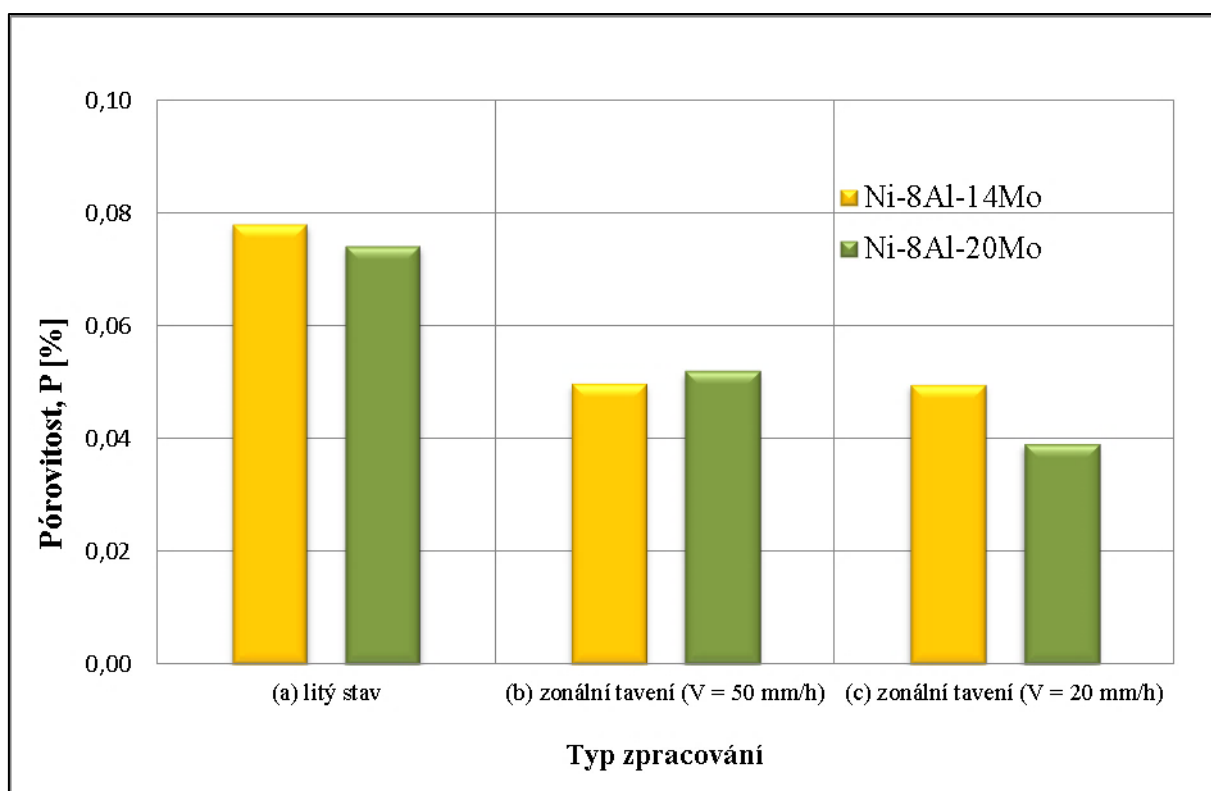
Pro leptání byly využity dva druhy chemických činidel. Leptadlo o chemickém složení H_2SO_4 , HNO_3 a H_3PO_4 v poměru 1:1:1 bylo použito pro hodnocení mikrostruktury vzorků. Leptání jednoho vzorku probíhalo po maximální celkovou dobu 30 s a to postupně 3x po cca 10 s. Pro hodnocení makrostruktury vzorků bylo použito leptadlo o složení 10 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 50 ml HCl , 50 ml methanolu a 50 ml destilované vody.

8.5 Pórovitost

Pórovitost všech analyzovaných vzorků (tab. 9) v příčném směru byla posuzována pomocí obrazové analýzy na inverzním metalografickém mikroskopu OLYMPUS GX51 s digitální kamerou OLYMPUS DP12. Samotná pórovitost byla vyhodnocena v programu AnalysisAuto, ve kterém bylo pořízeno deset fotografií při zvětšení 200x napříč celým měřeným vzorkem, a posléze byl pomocí speciálních metod určen počet pórů.

Tab. 9 Průměrné hodnoty pórovitosti jednotlivých vzorků

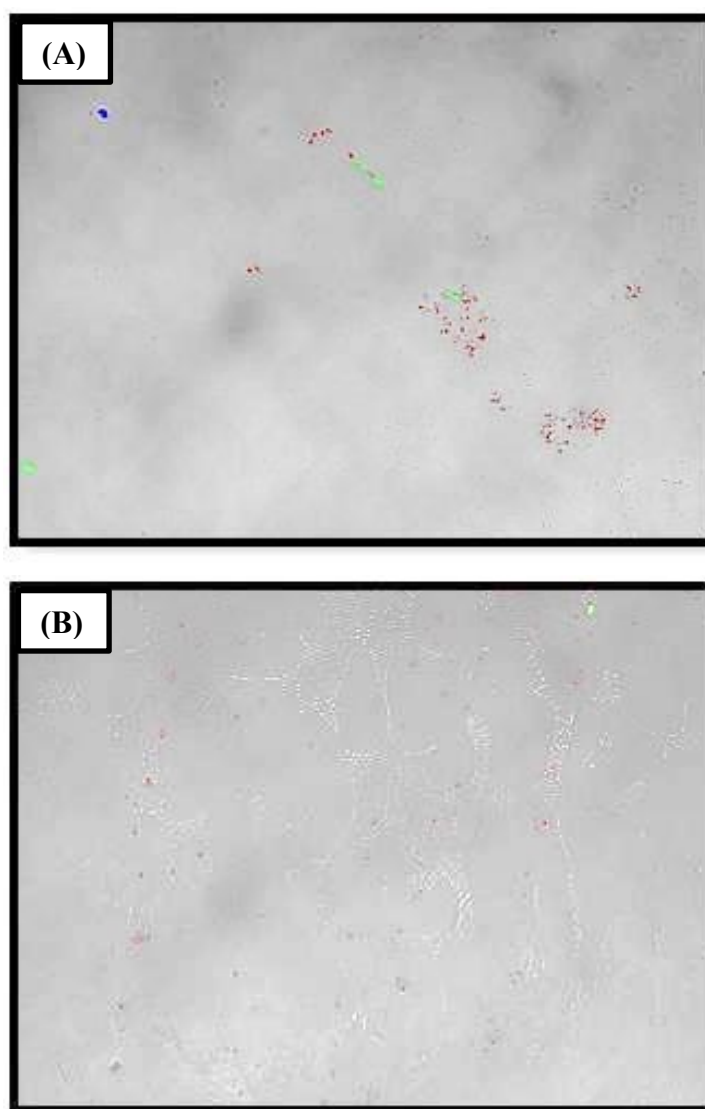
Označení slitiny	Vzorek	Stav	V _{ZT}	P	±s
			[mm/h]	[%]	[%]
254	254.1 LS	litý	-	0,0780	0,0501
	254.1 T	ZT	50	0,0497	0,0072
	254.3 T	ZT	20	0,0496	0,0171
255	255.1 LS	litý	-	0,0742	0,0335
	255.1 T	ZT	50	0,0520	0,0217
	255.3 T	ZT	20	0,0391	0,0094



Obr. 31 Pórovitost slitin v litém stavu a po zonálním tavení při rychlosti 50 a 20 mm/h

Jak je možné vidět na obrázku 31, je pórovitost zásadně ovlivněna způsobem zpracování. Vzorky v litém stavu (obr. 32A) vykazují nejvyšší množství pórů. Vzorky zonálně přetavené (obr. 32B) vykazují mnohem nižší množství pórů.

Během zonálního tavení je v komoře pece udržována velmi vysoká hodnota vakua. Dochází tedy k neustálému vyrovnávání tlaků mezi tavenou zónou a okolním prostředím, a vlivem toho dochází k mechanismům difúze a odvodu pórů z taveniny do prostředí.



Obr. 32 Ukázka barevně vykreslených pórů dle jejich velikosti a četnosti: (A) litý stav (254.1 LS); (B) po zonálním tavení (255.3 T)

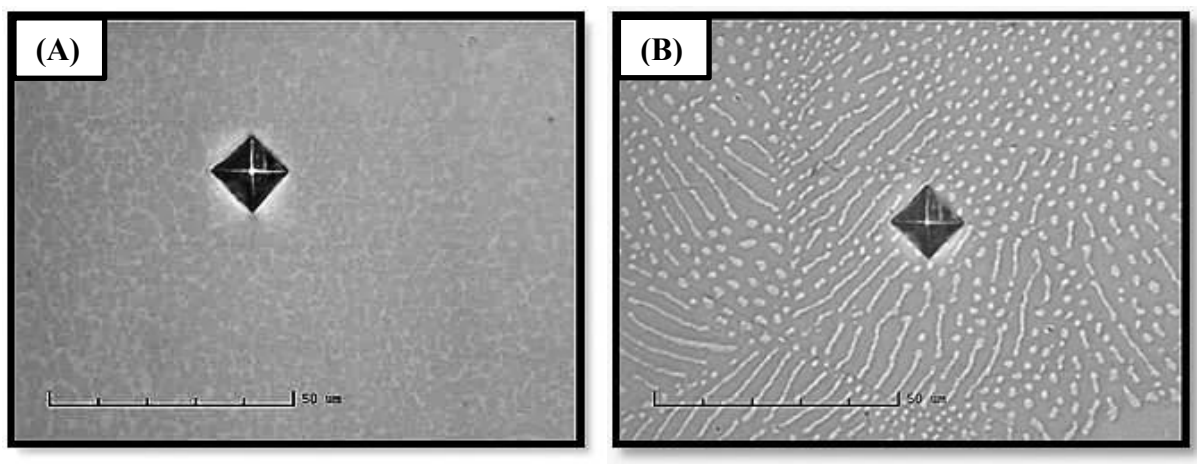
V diplomové práci [42] byly hodnoceny vzorky po směrové krystalizaci Bridgmanovou metodou s vertikálním uspořádáním v dvouzónové krystalizační peci rychlostmi 50 a 20 mm/h. Vzorky o složení Ni-8Al-9,5Mo, Ni-8Al-11Mo a Ni-8Al-12,5Mo hm. % obsahovaly méně molybdenu než vzorky prezentované v této práci. Vzorky takto přetavené

vykazují hodnoty pórovitosti o něco vyšší, než vzorky zonálně přetavené v této práci. Lze tedy předpokládat, že způsob přípravy vzorků má patrný vliv na konečné vlastnosti slitiny.

8.6 Mikrotvrdost

Na vzorcích byla dále provedena zkouška mikrotvrdosti podle Vickerse HV 0.05. Zkoušky byly prováděny pomocí mikrotvrdoměru typu FM-100 s řídicí jednotkou FM-ARS 900 na podélných i příčných řezech vzorků. Měření probíhalo na předem zvolené a patřičně manuálně zkontrolované ploše metodou sítě o dvaceti vpíchů pod zatížením 50 g (0,49 N) po dobu 7 s na jeden vpich.

Mikrotvrdost, tedy jednotlivé vpichy, které je možné vidět na obrázku 33, byly dále vyhodnoceny speciálním programem pomocí manuálního nastavení délek úhlopříček vtisku.

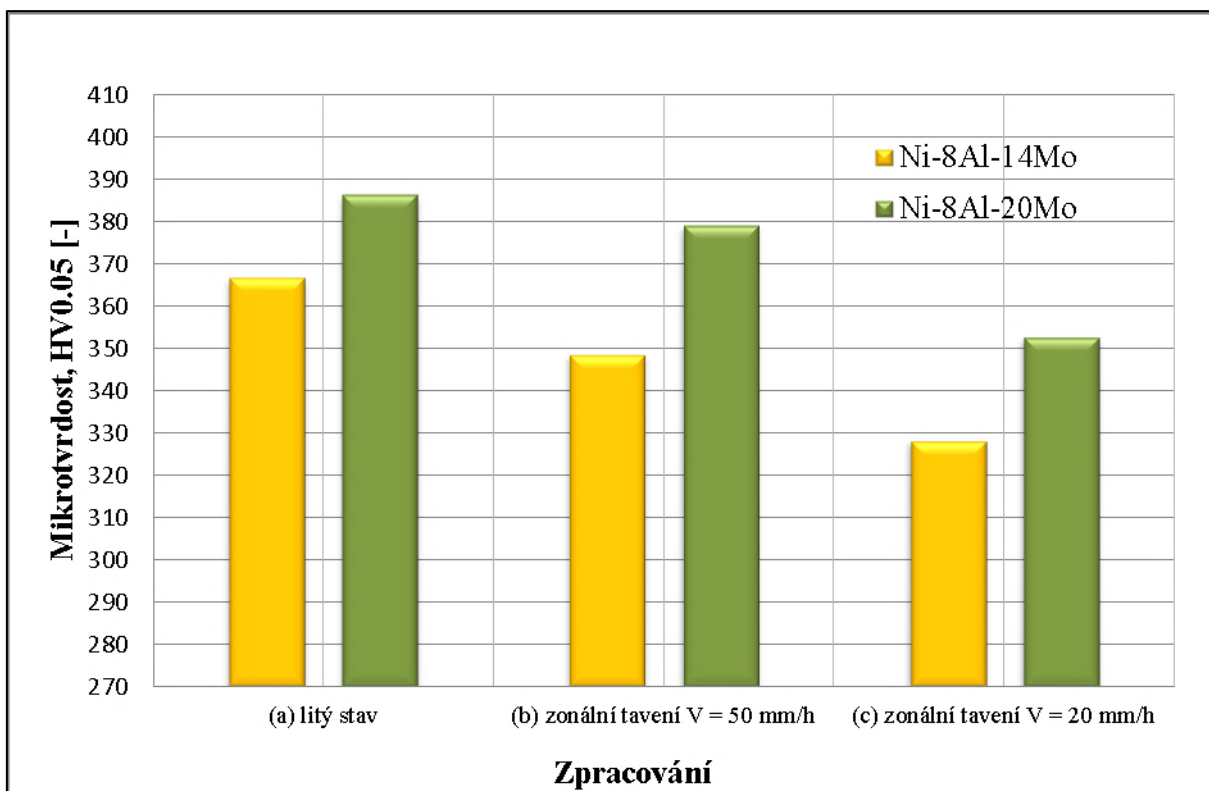


Obr. 33 Ukázka vpichů: (A) vzorek 254.3 L; (B) vzorek 255.3 T

Průměrné hodnoty mikrotvrdosti v příčném řezu je možné vidět v tabulce 10 a graficky znázorněné hodnoty je možné vidět na obrázku 34. Naměřené hodnoty mikrotvrdosti v podélném směru se výrazně nelišily od hodnot mikrotvrdosti naměřených v příčném směru.

Tab. 10 Hodnoty mikrotvrdosti

Označení slitiny	Vzorek	V _{ZT}	HV0.05	±s
		[mm/h]	[-]	[-]
254	254.1 LS	-	366	21
	254.1 T	50	349	44
	254.3 T	20	328	23
255	255.1 LS	-	386	17
	255.1 T	50	379	18
	255.3 T	20	353	18



Obr. 34 Mikrotvrdomost slitin v litém stavu a po zonálním tavení při rychlosti 50 a 20 mm/h

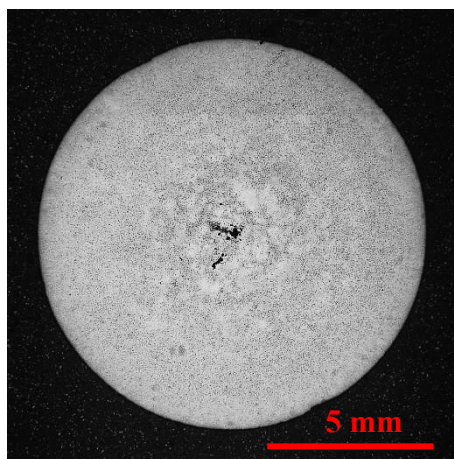
Na obrázku 34 lze vidět, že mikrotvrdomost slitin je závislá jak na způsobu zpracování, tak na obsahu molybdenu ve slitinách. Slitiny ponechány v litém stavu vykazují nejvyšší hodnoty mikrotvrdomosti. Slitiny po zonálním přetavení rychlostí 50 mm/h vykazují o něco nižší hodnoty mikrotvrdomosti a nejnižší hodnoty vykazují slitiny zonálně přetavené s nejnižší rychlostí krystalizace, a to 20 mm/h.

Zajímavé je porovnání hodnot mikrotvrdomosti s ohledem na obsah molybdenu ve slitinách. Slitiny s vyšším obsahem molybdenu vykazují vyšší hodnoty mikrotvrdomosti než slitiny s nižším obsahem molybdenu. Obsah molybdenu, i způsob zpracování, má tedy na mikrotvrdomost slitiny významný vliv.

8.7 Makrostruktura

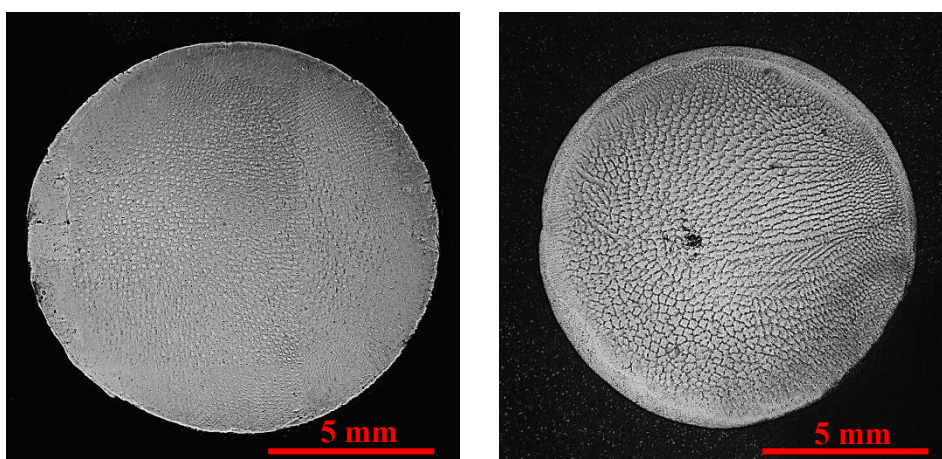
Makrostruktura vzorků byla zdokumentována pomocí inverzního metalografického mikroskopu OLYMPUS GX51, který je vybaven digitální kamerou OLYMPUS DP12. Takto byly vytvořeny snímky makrostruktur všech deseti vzorků.

Slitiny s nižším obsahem molybdenu – typu 254 (Ni-8Al-14Mo v hm. %)



Obr. 35 Makrostruktura vzorku 254.1 LS (litý stav)

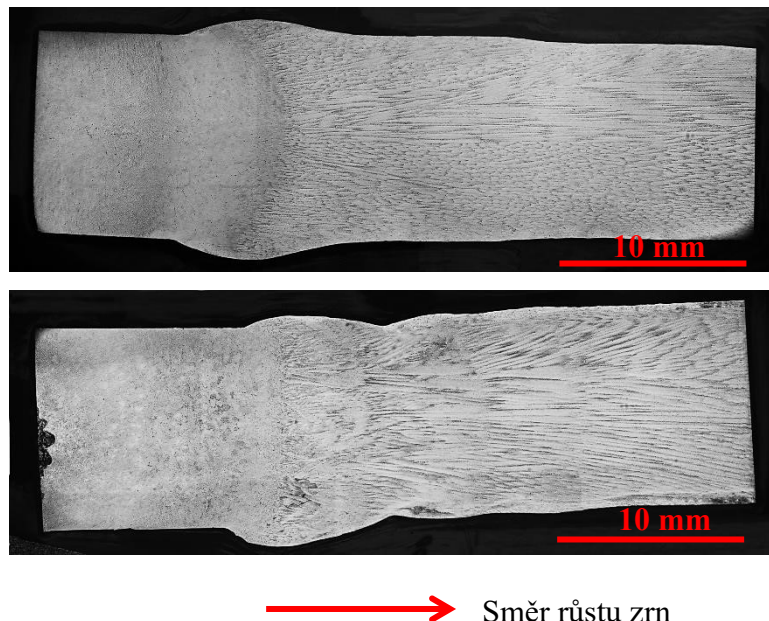
Prvním vzorkem na obrázku 35 je 254.1 LS. Tento vzorek byl ponechán v litém stavu, nebyl tedy zpracován technikou zonálního tavení (ZT). Složení tohoto vzorku odpovídá 78Ni-8Al-14Mo v hm. %. Vzorek vykazuje jemnou dendritickou strukturu se staženinou uprostřed. Staženiny vznikají v důsledku objemového smršťování, které vzniká při přechodu tekutého kovu do pevné krystalické fáze.



Obr. 36 Makrostruktura vzorků v příčném řezu: vlevo 254.1 T; vpravo 254.3 T

Na obrázku 36 je možné vidět příčný řez vzorku 254.1 T vlevo, a příčný řez vzorku 254.3 T vpravo. Vzorek 254.1 T byl zonálně taven rychlostí krystalizace 50 mm/h, vzorek

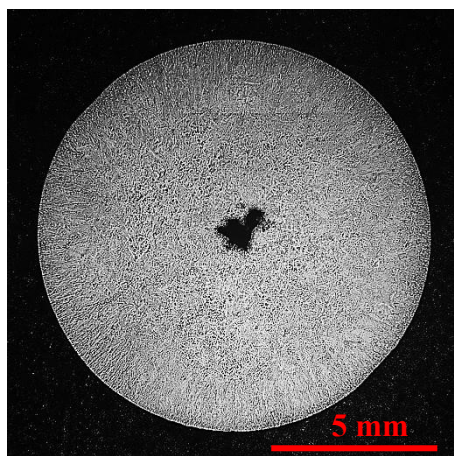
254.3 T krystalizoval rychlostí nižší, a to 20 mm/h. V porovnání se vzorkem uvedeným na snímku 35 (254.1 LS), vykazuje makrostruktura vzorků po zonálním tavení zrna hrubšího charakteru. Vzorek 254.3 T, který byl připravován nižší rychlostí krystalizace, vykazuje v porovnání se vzorkem 254.1 T, zrna hrubšího charakteru.



Obr. 37 Makrostruktura vzorků v podélném řezu: nahoře 254.1 L; dole 254.3 L

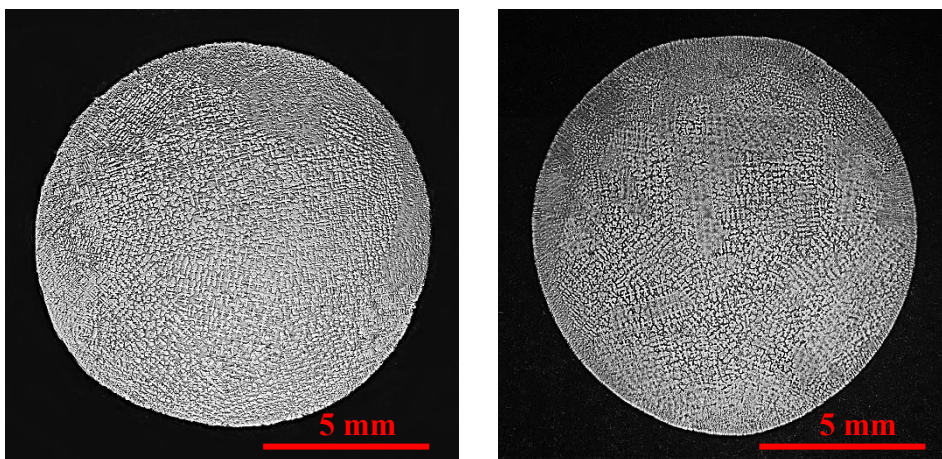
Makrostruktury vzorků 254.1 L a 254.3 L v podélném směru je možné vidět na obrázku 37. Vzorek 254.1 L byl připraven rychlostí krystalizace 50 mm/h a je u něj možné vidět strukturu lité části vzorku plynule přecházející v usměrněnou strukturu. Směr a místo počátku růstu zrn je označeno červenou šipkou. Vzorek 254.3 L byl připraven nižší rychlostí krystalizace 20 mm/h, a vykazuje hrubší charakter usměrněných zrn ve směru rovnoběžném s osou růstu. I u tohoto vzorku je možné vidět přechod mezi strukturou litou a strukturou usměrněnou.

Slitiny s vyšším obsahem molybdenu – typu 255 (Ni-8Al-20Mo v hm. %)



Obr. 38 Makrostruktura vzorku 255.1 LS (litý stav)

Na obrázku 38 je možné vidět strukturu vzorku 255. 1 LS v litém stavu. Makrostruktura vzorku se vyznačuje jemnou dendritickou strukturou. Uprostřed je možné vidět opět staženinu vzniklou během procesu tuhnutí v důsledku objemového smršťování..

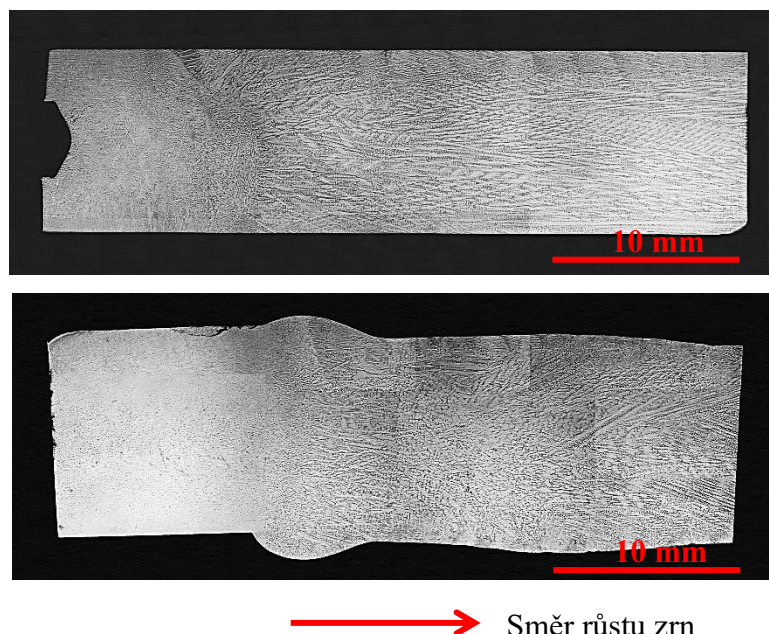


Obr. 39 Makrostruktury vzorků v příčném řezu: vlevo 255.1 T; vpravo 255.3 T

Vzorek na obrázku 39 vlevo s označením 255.1 T byl připraven technikou zonálního tavení při rychlosti krystalizace 50 mm/h. Vzorek 255.3 T, který byl připraven rychlostí krystalizace 20 mm/h, je možné vidět na obrázku 39 vpravo.

U vzorků, které byly připraveny ZT je možné vidět dendrity. Oba vzorky vykazují usměrněnou strukturu bez licích vad, jako jsou staženiny, či řediny.

Během směrové krystalizace metodou zonálního tavení dochází ke hrubnutí zrn fáze Ni_3Al a k jejich usměrnění ve směru růstu zrn (obr. 40). Makrostruktury vzorků 255.1 T a 255.3 T, které jsou zdokumentovány na obrázku 39, tedy vykazují zrna hrubšího charakteru a vyšší stupeň uspořádání, než makrostruktury vzorku 255.1 LS na obrázku 38.



Obr. 40 Makrostruktura vzorků v podélném řezu: nahoře 255.1 L; dole 255.3 L

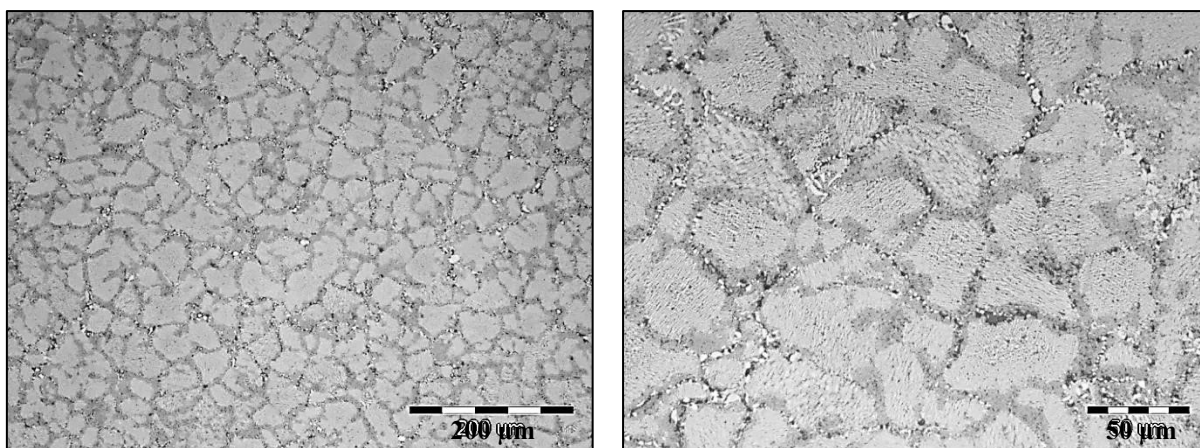
Na posledním obrázku 40 je možné vidět dva snímky makrostruktur v podélném směru. Oba vzorky jsou připraveny a směrově krystalizovány technikou ZT, avšak opět odlišnou rychlostí tuhnutí. Vzorek 255.1 L byl připraven rychlostí krystalizace 50 mm/h a vykazuje mnohem jemnější charakter zrn uspořádaných ve směru růstu. Vzorek pod označením 255.3 L, který byl připraven rychlostí krystalizace 20 mm/h, vykazuje zrna hrubšího charakteru rostoucích ve směru osy růstu. Směr růstu zrn je na obrázku 40 zaznačen červenou šipkou. Na obou snímcích je také velmi dobře viditelný přechod mezi usměrněnou strukturou a strukturou v litém stavu.

Z výše uvedených snímků makrostruktur jednotlivých vzorků je možné určit, že vzorky připravené metodou zonálního tavení vykazují směrově krystalizovanou strukturu. Z makroskopického hlediska, vzorky, které byly připravené nižší rychlostí krystalizace (20 mm/h), vykazují zrna hrubšího charakteru, než je vzorky připravené vyšší rychlostí krystalizace (50 mm/h). Vliv chemického složení na výslednou makrostrukturu vzorků nebyl pozorován.

8.8 Mikrostruktura

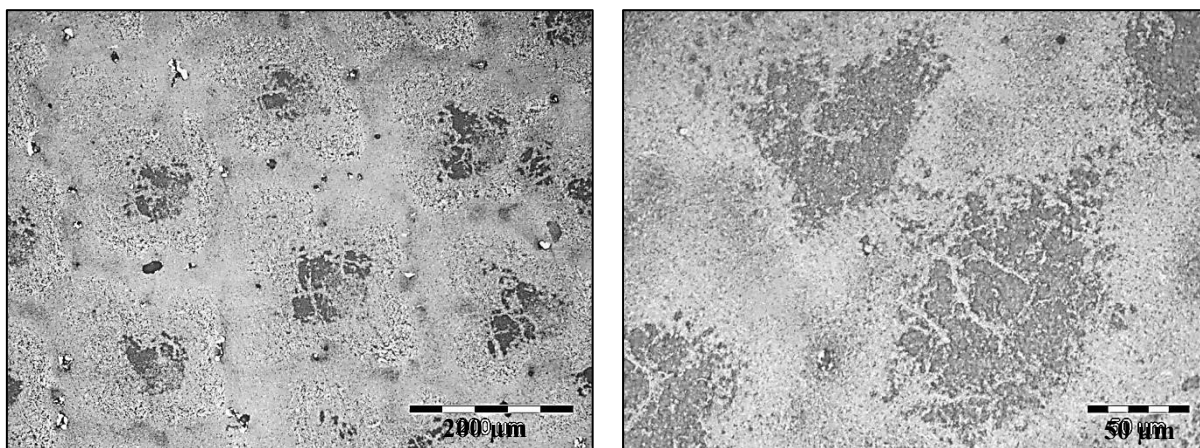
Mikrostruktura vzorků byla zdokumentována pomocí inverzního metalografického mikroskopu OLYMPUS GX51, který je vybaven digitální kamerou OLYMPUS DP12. Byly pořízeny snímky všech vzorků jak v podélném, tak v příčném směru při různých zvětšeních. Přesné určení fází a chemického složení, které se vyskytují v mikrostruktuře slitin, je dále určeno pomocí EDS analýzy v kapitole 8.9.

Slitiny s nižším obsahem molybdenu – typu 254 (Ni-8Al-14Mo v hm. %)

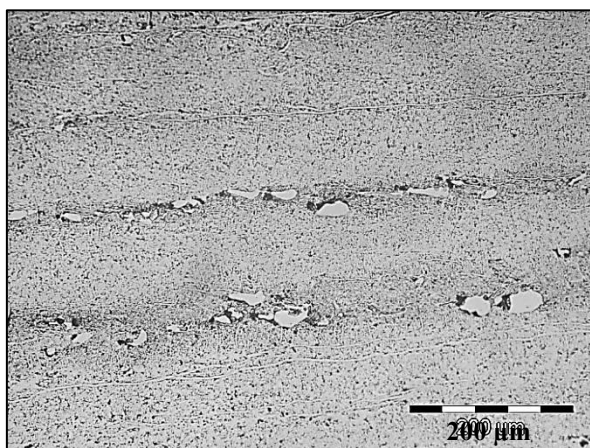


Obr. 41 Mikrostruktura vzorku 254.1 LS, různá zvětšení

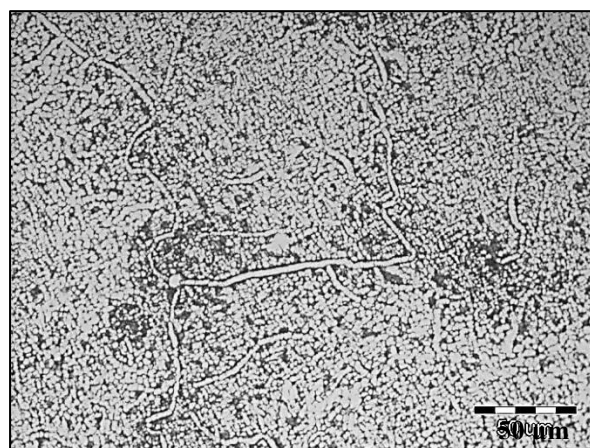
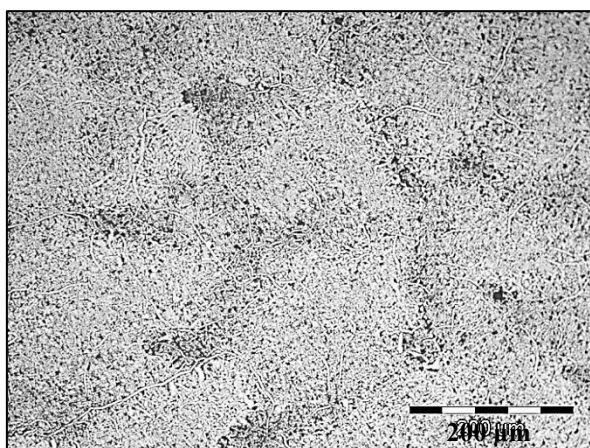
Na obrázku 41 je možné vidět mikrostrukturu vzorku v litém stavu – 254.1 LS. Mikrostruktura litého stavu je tvořena dendrity. Na základě EDS analýzy lze předpokládat, že tento dendritický prostor je tvořen převážně fází γ' s malým množstvím rozpuštěného molybdenu - $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Mo})$. Mezidendritický prostor je tvořen hlavně fází γ (Ni). V mezidendritickém prostoru se také vyskytují částice bohaté na molybden (tuhý roztok Mo nebo NiMo).



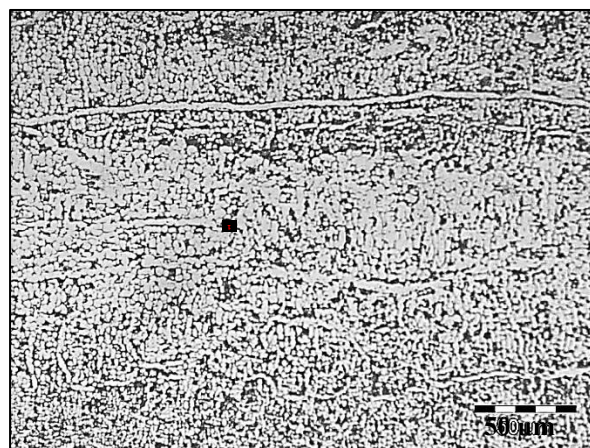
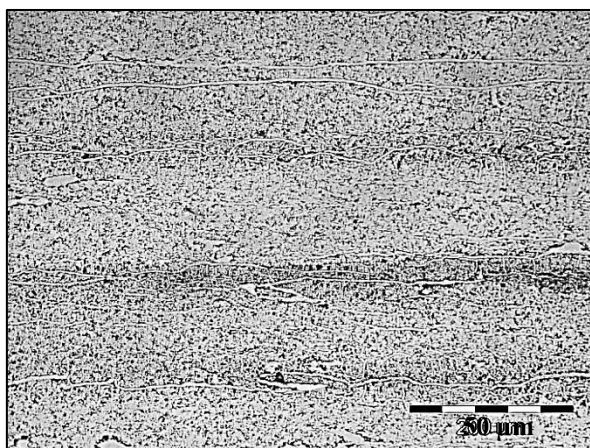
Obr. 42 Mikrostruktura vzorku 254.1 T, různá zvětšení



Obr. 43 Mikrostruktura vzorku 254.1 L, různá zvětšení



Obr. 44 Mikrostruktura vzorku 254.3 T, různá zvětšení

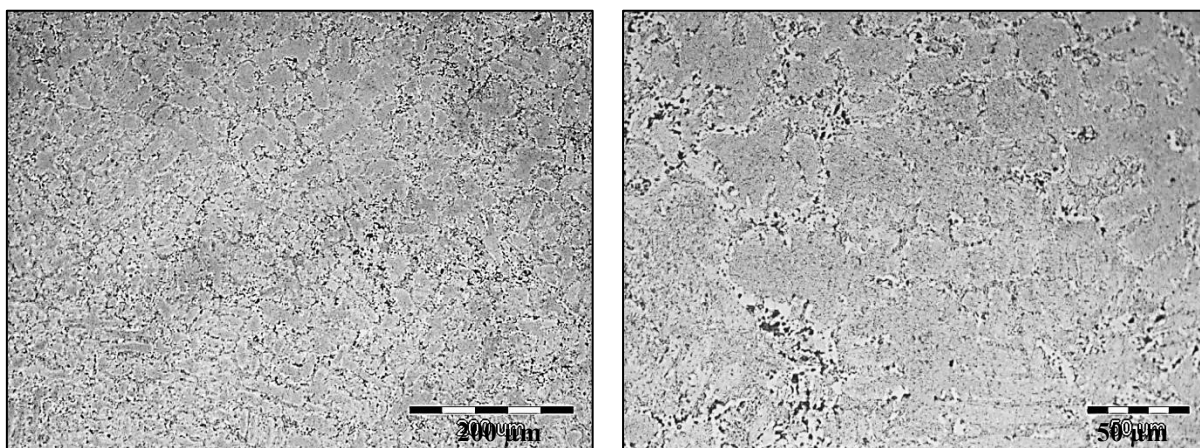


Obr. 45 Mikrostruktura vzorku 254.3 L, různá zvětšení

Na obrázcích 42 a 43 jsou zdokumentovány mikrostruktury vzorku 254.1 při různých zvětšeních s nižším obsahem molybdenu (14 hm. % Mo). Tento vzorek byl zonálně přetaven rychlostí 50 mm/h. Mikrostruktura slitiny na obrázku 42 je zdokumentována v příčném řezu,

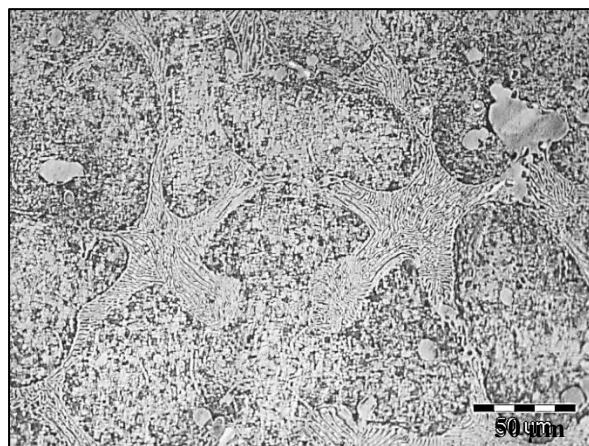
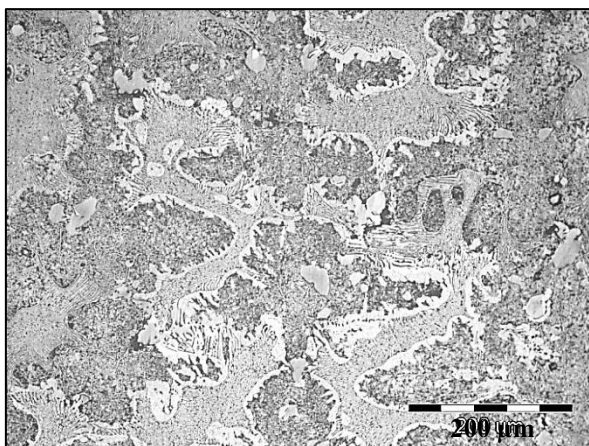
na obrázku 43 v řezu podélném. Na obrázcích 44 a 45 je možné vidět snímky při různých zvětšeních mikrostruktury vzorku 254.3 se stejným obsahem molybdenu, jako vzorky na obrázcích 42 a 43. Tento vzorek byl však zonálně přetaven nižší rychlostí (20 mm/h). Mikrostrukturu slitiny v příčném řezu je možné vidět na obrázku 44, v podélném řezu na obrázku 45. Mikrostruktura všech vzorků po zonálním tavení vykazuje usměrněný charakter zrn. Patrný je také výskyt tří strukturních oblastí, kdy struktura je tvořena síťovím $\gamma' + \gamma$. Světle šedá oblast je tvořena spíše fází γ' s rozpuštěným malým množstvím molybdenu - $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Mo})$. Tmavší oblasti obsahují pravděpodobně větší podíl kanálů fáze γ . Na snímcích je také možné vidět vyseparované nerovnoměrně rozložené tmavé oblasti o velmi malé velikosti, které je možné určit jako fázi bohatou na molybden (tuhý roztok Mo nebo MoNi).

Slitiny s vyšším obsahem molybdenu – typu 255 (Ni-8Al-20Mo v hm. %)

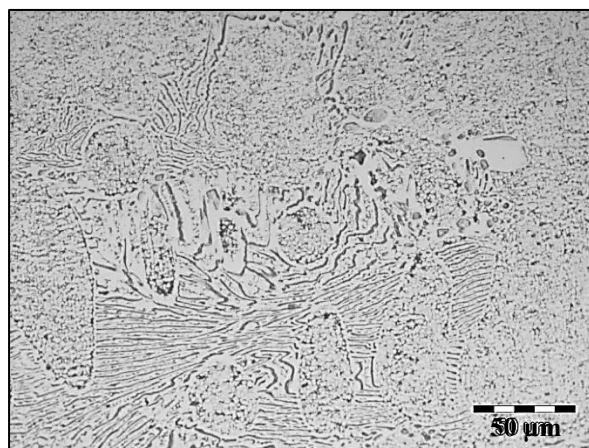
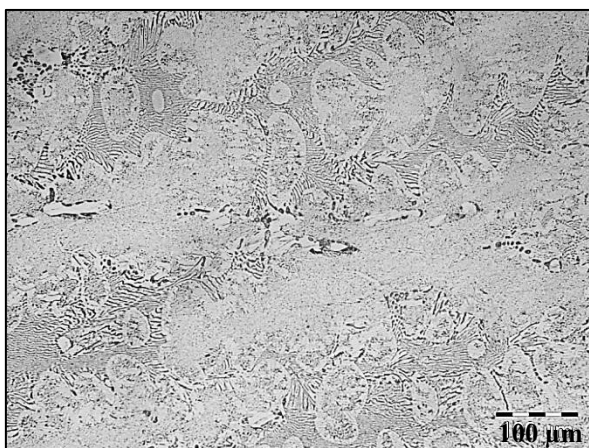


Obr. 46 Mikrostruktura vzorku 255.1 LS, různá zvětšení

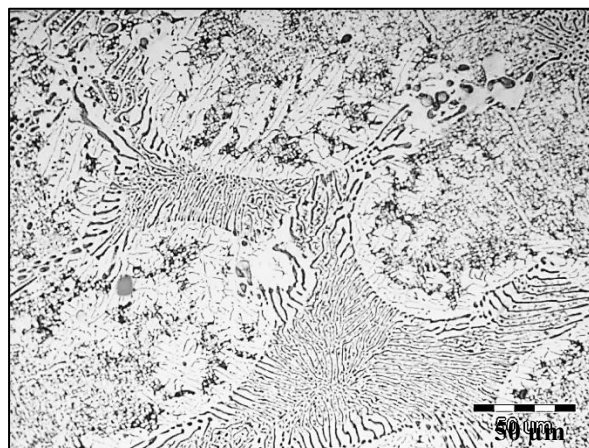
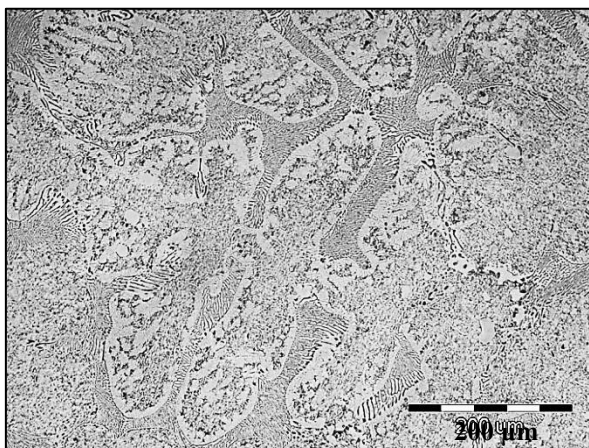
Na obrázku 46 je snímek mikrostruktury vzorku 255.1, který byl ponechán v litém stavu. Vzorky tohoto typu slitin s označením 255 obsahují větší množství molybdenu (20 hm. % Mo). Mikrostruktura na obrázku 46 je tvořena dendrity. Dendritická oblast je tvořena opět hlavně fází γ' s rozpuštěným malým množstvím molybdenu - $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Mo})$. Mezidendritická oblast je tvořena větším podílem fáze γ . V této mezidendritické oblasti je také možné vidět velmi tmavé malé částice. Lze předpokládat, že tyto částice tvoří fáze α – tedy fáze bohatá na molybden.



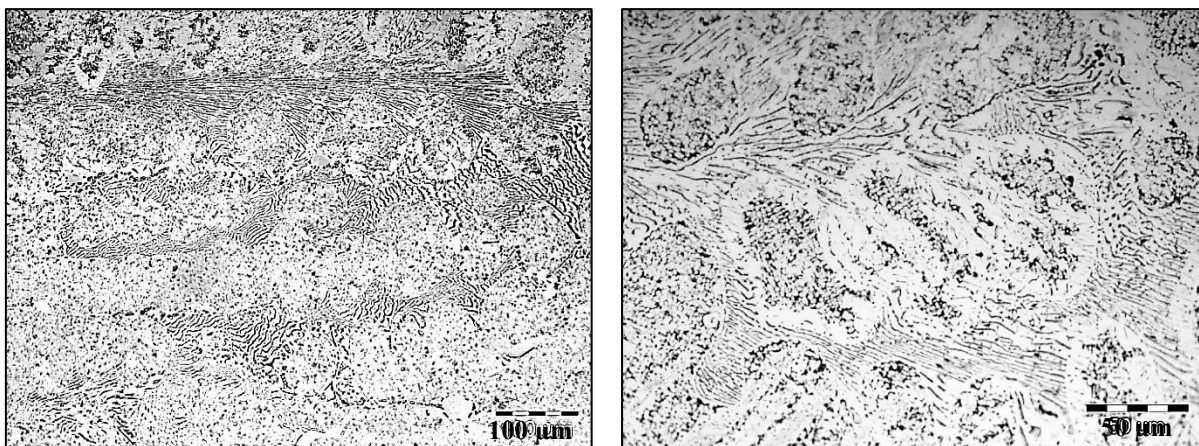
Obr. 47 Mikrostruktura vzorku 255.1 T, různá zvětšení



Obr. 48 Mikrostruktura vzorku 255.1 L, různá zvětšení



Obr. 49 Mikrostruktura vzorku 255.3 T, různá zvětšení



Obr. 50 Mikrostruktura vzorku 255. 3 L, různá zvětšení

Na obrázcích 47 a 48 je zdokumentována mikrostruktura vzorku 255.1 zonálně taveného rychlostí krystalizace 50 mm/h. Snímky jsou pořízeny při různých zvětšeních. Na obrázku 47 je možné vidět mikrostrukturu vzorku v příčném řezu, na obrázku 48 v řezu podélném. Na obrázcích 49 a 50 je možné vidět mikrostrukturu vzorku 255.3. Tento vzorek byl připraven metodou zonálního tavení nižší rychlostí (20 mm/h) než vzorek 255.1. Mikrostrukturu v příčném řezu je možné vidět na obrázku 49, v podélném řezu na obrázku 50.

Na snímcích je opět možné vidět, že metodou zonálního tavení došlo k usměrnění struktury vzorků. Hlavními vyskytujícími se fázemi je opět fáze γ' a tuhý roztok niklu γ , které obsahují určitý podíl rozpuštěného Mo. Světle šedé oblasti vyskytující se v mikrostruktuře obou vzorků jsou reprezentovány fází γ' s malým množstvím rozpuštěného molybdenu - $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Mo})$. Tmavě šedé oblasti jsou tvořeny fází γ (Ni). Fáze bohaté na molybden (tuhý roztok Mo, MoNi) se v mikrostruktuře vzorků vyskytují v podobě nehomogenně rozmístěných velmi malých tmavých částic.

Výskyt fází a jejich chemické složení bylo ověřeno pomocí skenovací elektronové mikroskopie v následující kapitole.

8.9 Fázová analýza

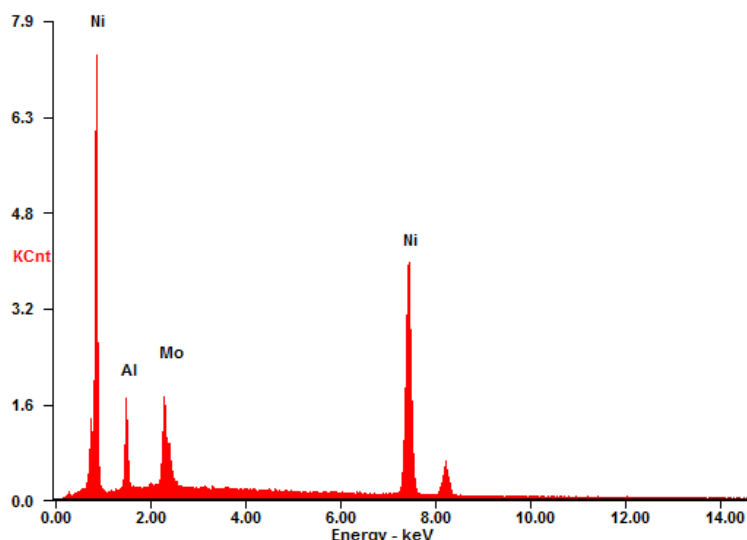
EDS analýza vzorků byla provedena za účelem identifikace fází, které se nacházejí v mikrostruktuře vzorků. Fázová analýza byla provedena prostřednictvím řádkovacího elektronového mikroskopu QUANTA FEG 450 vybaveného sondou APOLLO X. Analýza byla prováděna na vzorcích v příčném řezu (254.1/3 T, 254.1 LS, 255.1/3 T, 255.1 LS).

Plošná EDS analýza

EDS (energiově disperzní spektroskopie) plošná analýza probíhala na všech výše zmíněných vzorcích při dvěstěnásobném zvětšení s cílem stanovit průměrné hodnoty obsahů jednotlivých prvků, tedy niklu, hliníku a molybdenu. Výsledky plošné analýzy je možné vidět v tabulce 11. Na obrázku 51 je typické spektrum získané metodou EDS.

Tab. 11 Chemické složení vzorků určené pomocí EDS plošné analýzy

Vzorek		Ni	Al	Mo
254.1 LS	w [hm. %]	76,57 ± 0,24	8,90 ± 0,13	14,53 ± 0,12
	x [at. %]	73,04 ± 0,31	18,48 ± 0,24	8,48 ± 0,06
254.1 T	w [hm. %]	77,22 ± 0,05	8,76 ± 0,04	14,02 ± 0,01
	x [at. %]	73,64 ± 0,08	18,18 ± 0,07	8,18 ± 0,01
254.3 T	w [hm. %]	77,04 ± 0,31	9,33 ± 0,18	13,63 ± 0,14
	x [at. %]	72,90 ± 0,40	19,20 ± 0,34	7,90 ± 0,06
255.1 LS	w [hm. %]	70,35 ± 0,13	8,42 ± 0,03	21,23 ± 0,17
	x [at. %]	69,20 ± 0,05	18,01 ± 0,06	12,79 ± 0,12
255.1 T	w [hm. %]	69,71 ± 0,55	8,93 ± 0,15	21,36 ± 0,40
	x [at. %]	68,20 ± 0,55	19,01 ± 0,32	12,79 ± 0,23
255.3 T	w [hm. %]	70,19 ± 0,12	8,91 ± 0,04	20,90 ± 0,16
	x [at. %]	68,55 ± 0,05	18,95 ± 0,07	12,50 ± 0,11



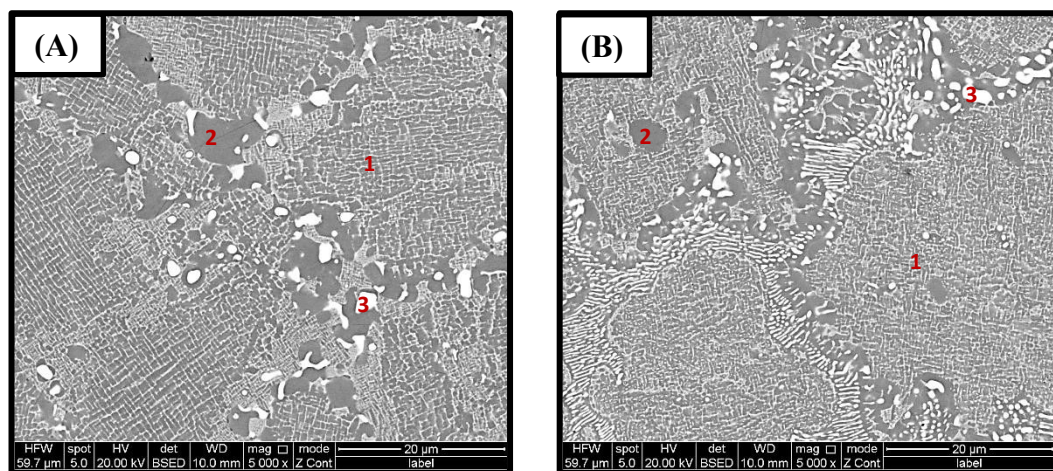
Obr. 51 Ukázka EDS spektra.

Bodová EDS analýza

Určení chemického složení jednotlivých fází bylo provedeno pomocí bodové EDS analýzy. Ta byla realizována při zvětšení > 50 000x. U všech vyskytujících se fází bylo

stanoveno jejich chemické složení, přičemž typově obdobné fáze ve struktuře byly označeny stejným číslem 1-3. Složení fází je uvedeno v tabulkách 12-14. Výsledky analýzy mohou být ovlivněny okolním prostředím, a to hlavně v případě, je-li chemická analýza prováděna u fáze s velmi malými rozměry.

- *Vzorky v litém stavu*



Obr. 52 Bodová EDS analýza litého stavu: (A) vzorek 254.1 LS, 14 hm. % Mo; (B) vzorek 255.1 LS, 20 hm. % Mo

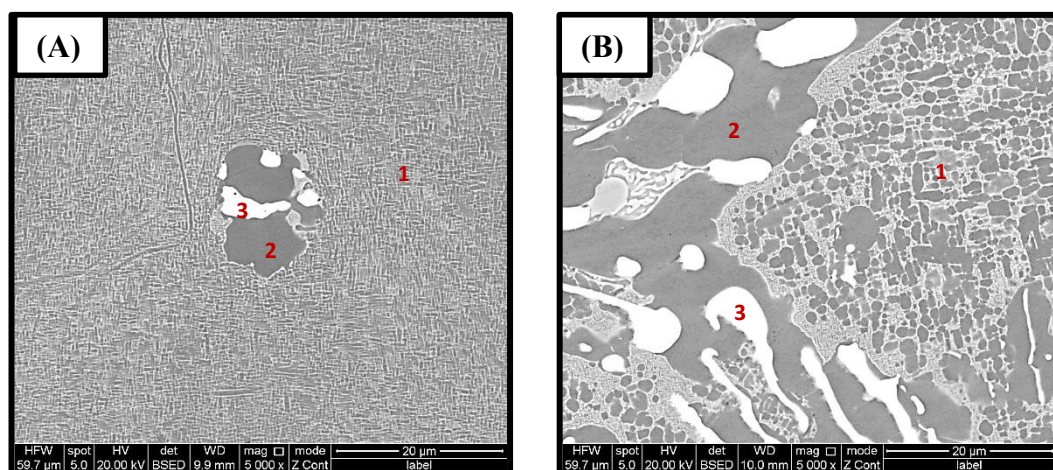
Tab. 12 Chemické složení jednotlivých fází pro vzorky 254.1 LS a 255.1 LS

Prvek	254.1 LS		255.1 LS	
	w [hm. %]	x [at. %]	w [hm. %]	x [at. %]
Analýza z bodu 1				
Ni	75,86 ± 1,65	73,68 ± 0,85	74,01 ± 0,91	72,13 ± 0,16
Al	7,87 ± 0,27	16,63 ± 0,40	8,11 ± 0,73	17,19 ± 1,30
Mo	16,27 ± 1,92	9,69 ± 1,25	17,88 ± 1,63	10,68 ± 1,13
Analýza z bodu 2				
Ni	80,47 ± 0,09	72,77 ± 0,02	80,50 ± 0,13	73,32 ± 0,07
Al	11,61 ± 0,08	22,84 ± 0,12	11,10 ± 0,01	22,00 ± 0,02
Mo	7,92 ± 0,16	4,39 ± 0,10	8,40 ± 0,14	4,68 ± 0,08
Analýza z bodu 3				
Ni	5,27 ± 0,18	8,29 ± 0,27	7,64 ± 1,16	11,78 ± 1,71
Al	0,26 ± 0,03	0,89 ± 0,09	0,40 ± 0,01	1,35 ± 0,03
Mo	94,47 ± 0,15	90,82 ± 0,18	91,96 ± 1,15	86,87 ± 1,68

Metodou EDS fázové analýzy byly ve struktuře vzorků identifikovány tři typy fází, které jsou zároveň tvořeny prvky Ni, Al, Mo, jejich zastoupení v jednotlivých fázích se výrazně liší.

Na obrázku 52 je možné vidět analýzu dvou vzorků, vlevo se vyskytuje vzorek s označením 254.1 LS, vpravo vzorek s označením 255.1 LS. Na obou vzorcích je možné vidět pod analyzovaným bodem 1 síťoví. Síťoví je tvořeno fázemi $\gamma' + \gamma$, tedy $\text{Ni}_3(\text{Al,Mo}) + (\text{Ni})$. Pod bodem 2 se vyskytuje šedá oblast typu $\text{Ni}_3(\text{Al})$ s malým množstvím rozpuštěného molybdenu, jedná se tedy o fázi $\text{Ni}_3(\text{Al,Mo})$. Analyzovaný bod 3 obsahuje většinové množství molybdenu. Jedná se tedy o částice bohaté na molybden, tuhý roztok niklu v molybdenu (Mo).

○ Vzorky zonálně přetavené rychlostí 50 mm/h



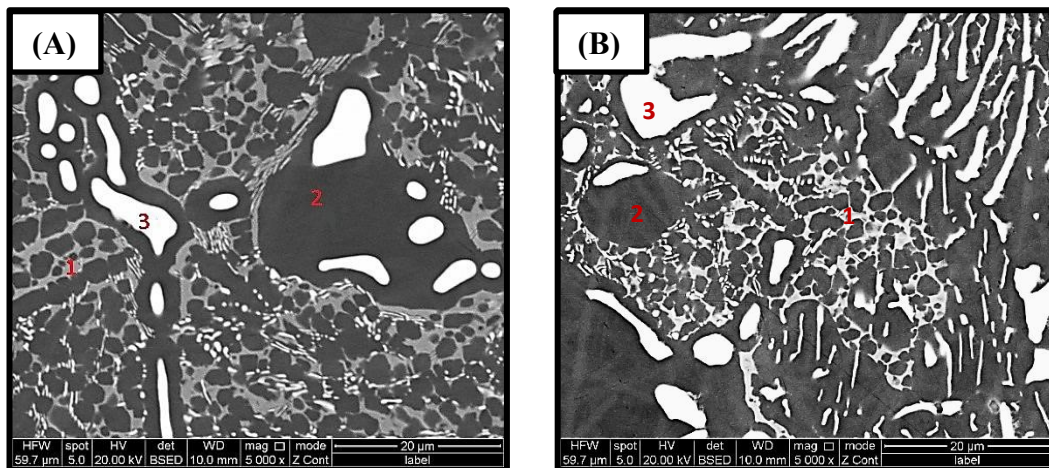
Obr. 53 Mikrostruktura analyzovaných vzorků s číselným označením analyzovaného místa (bodu), rychlost krystalizace 50 mm/h: (A) vzorek 254.1 T, 14 hm. % Mo; (B) vzorek 255.1 T, 20 hm. % Mo

Tab. 13 Chemické složení jednotlivých fází pro vzorky 254.1 T a 255.1 T

Prvek	254.1 T		255.1T	
	w [hm. %]	x [at. %]	w [hm. %]	x [at. %]
Analýza z bodu 1				
Ni	74,95 ± 1,75	72,31 ± 0,54	73,33 ± 0,45	69,99 ± 0,39
Al	8,55 ± 0,62	17,93 ± 1,02	9,67 ± 0,08	20,08 ± 0,17
Mo	16,50 ± 2,36	9,76 ± 1,55	17,00 ± 0,37	9,93 ± 0,22
Analýza z bodu 2				
Ni	80,40 ± 0,04	72,88 ± 0,02	80,17 ± 0,13	71,50 ± 0,05
Al	11,46 ± 0,04	22,60 ± 0,06	12,69 ± 0,03	24,61 ± 0,03
Mo	8,14 ± 0,08	4,52 ± 0,04	7,14 ± 0,16	3,89 ± 0,09
Analýza z bodu 3				
Ni	35,43 ± 0,90	46,36 ± 1,25	3,72 ± 0,14	5,82 ± 0,21
Al	0,96 ± 0,31	2,72 ± 0,87	0,88 ± 0,04	2,96 ± 0,11
Mo	63,61 ± 0,58	50,92 ± 0,38	95,40 ± 0,17	91,22 ± 0,32

V tabulce 13 je možné vidět analýzu vzorků s označením 254.1 T a 255.1 T. Stejně jako na předchozích snímcích, tak i zde se (obr. 53) vyskytuje pod analyzovaným bodem 1 síťoví tvořené fází $\text{Ni}_3\text{Al} + (\text{Ni})$, pod bodem 2 šedá oblast fáze typu $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Mo})$. Pod bodem 3 bylo pomocí EDS analýzy určena fáze bohatá na molybden, v tomto případě MoNi nebo (Mo).

○ Vzorky zonálně přetavené rychlostí 20 mm/h



Obr. 54 Mikrostruktura analyzovaných vzorků s číselným označením analyzovaného místa (bodu), rychlost krystalizace 20 mm/h: (A) vzorek 254.3 T, 14 hm. % Mo; (B) vzorek 255.3 T, 20 hm. % Mo

Tab. 14 Chemické složení jednotlivých fází pro vzorky 254.3 T a 255.3 T

Prvek	254.3 T		255.3 T	
	w [hm. %]	x [at. %]	w [hm. %]	x [at. %]
Analýza z bodu 1				
Ni	68,44 ± 0,13	71,49 ± 0,26	74,61 ± 0,06	71,07 ± 0,01
Al	5,10 ± 0,14	11,59 ± 0,30	9,50 ± 0,02	19,67 ± 0,04
Mo	26,46 ± 0,01	16,92 ± 0,04	15,89 ± 0,09	9,26 ± 0,06
Analýza z bodu 2				
Ni	80,35 ± 0,13	72,28 ± 0,20	80,46 ± 0,09	72,05 ± 0,21
Al	12,02 ± 0,28	23,52 ± 0,44	12,32 ± 0,15	24,00 ± 0,25
Mo	7,63 ± 0,42	4,20 ± 0,25	7,22 ± 0,06	3,95 ± 0,04
Analýza z bodu 3				
Ni	3,86 ± 0,06	6,08 ± 0,09	3,15 ± 0,02	4,96 ± 0,04
Al	0,49 ± 0,05	1,68 ± 0,18	0,67 ± 0,05	2,28 ± 0,15
Mo	95,65 ± 0,11	92,24 ± 0,27	96,18 ± 0,02	92,76 ± 0,11

V tabulce 14 je možné vidět chemickou analýzu vzorků s označením 254.3 T a 255.3 T. Místa chemických analýz těchto dvou vzorků lze vidět na obrázku 54 pod označenými body 1, 2 a 3.

Sít'ová, které je vždy označeno pod analyzovaným bodem 1, $\gamma' + \gamma$, tedy $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Mo}) + (\text{Ni})$. Tmavě šedá oblast stanovená vždy bodem 2 vykazuje chemické složení odpovídající fázi $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Mo})$. Bílé oblasti (bod 3) obsahují vysoký podíl molybdenu, tzn. fázi α neboli (Mo).

Identifikované fáze γ a γ' , které byly výše určeny, odpovídají podle chemického složení ternárnímu diagramu [43]. Podle tohoto diagramu lze předpokládat, že se ve struktuře takto připravené slitiny mimo fázi (Mo) může také vyskytovat fáze MoNi_4 . V našem případě byla ve struktuře slitiny s nižším obsahem Mo zjištěna i fáze MoNi .

8.10 Tlakové zkoušky

Izotermické zkoušky jednoosým tlakem byly provedeny pomocí plastometru Gleeble 3800 na obou typech slitin zonálně přetavených při dvou různých rychlostech. Vzorky byly upraveny broušením tak, aby jejich velikost odpovídala výšce 12 mm a průměru 8 mm (obr. 55). Zkoušky probíhaly ve vakuu za vyšší teploty 800 °C, přičemž vzorky byly ohřívány rychlostí 3 °C/s na teplotu 800 °C, s výdrží 15 s na této teplotě. Rychlost deformace byla $5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Zkoušky byly provedeny do výškové deformace 0,53. Vzhled vzorků po zkouškách je možné vidět na obrázku 58.



Obr. 55 Vzhled vzorků před zkouškou

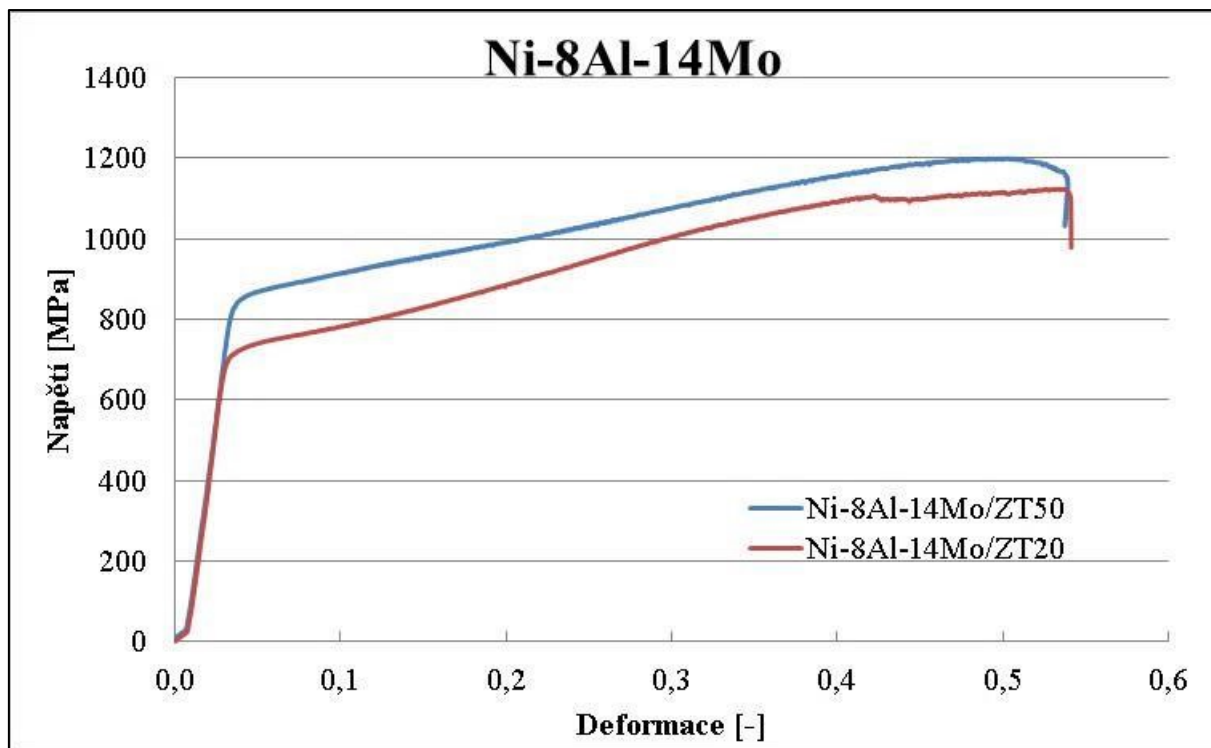
Ze získaných hodnot skutečného napětí byla stanovena mez kluzu R_p , dále byly stanoveny hodnoty σ_{\max} (maximální dosažená hodnota skutečného napětí) a ϵ_{\max} (skutečná deformace odpovídající σ_{\max}).

Hodnoty mechanických charakteristik získané při tlakových zkouškách jsou uvedeny v tabulce 15. Hodnoty meze kluzu byly odečteny ze skutečných hodnot napětí a deformace.

Tab. 15 Mechanické charakteristiky v tlaku slitiny na bázi Ni-Al-Mo po ZT

Č. vzorku	Složení [hm. %]	v_{ZT} [mm/h]	R_p [MPa]	σ_{max} [MPa]	ϵ_{max} [-]
254.1	Ni-8Al-14Mo	50	820	1199	0,50
254.3	Ni-8Al-14Mo	20	680	1124	0,53
255.1	Ni-8Al-20Mo	50	815	1339	0,44
255.3	Ni-8Al-20Mo	20	855	1330	0,38

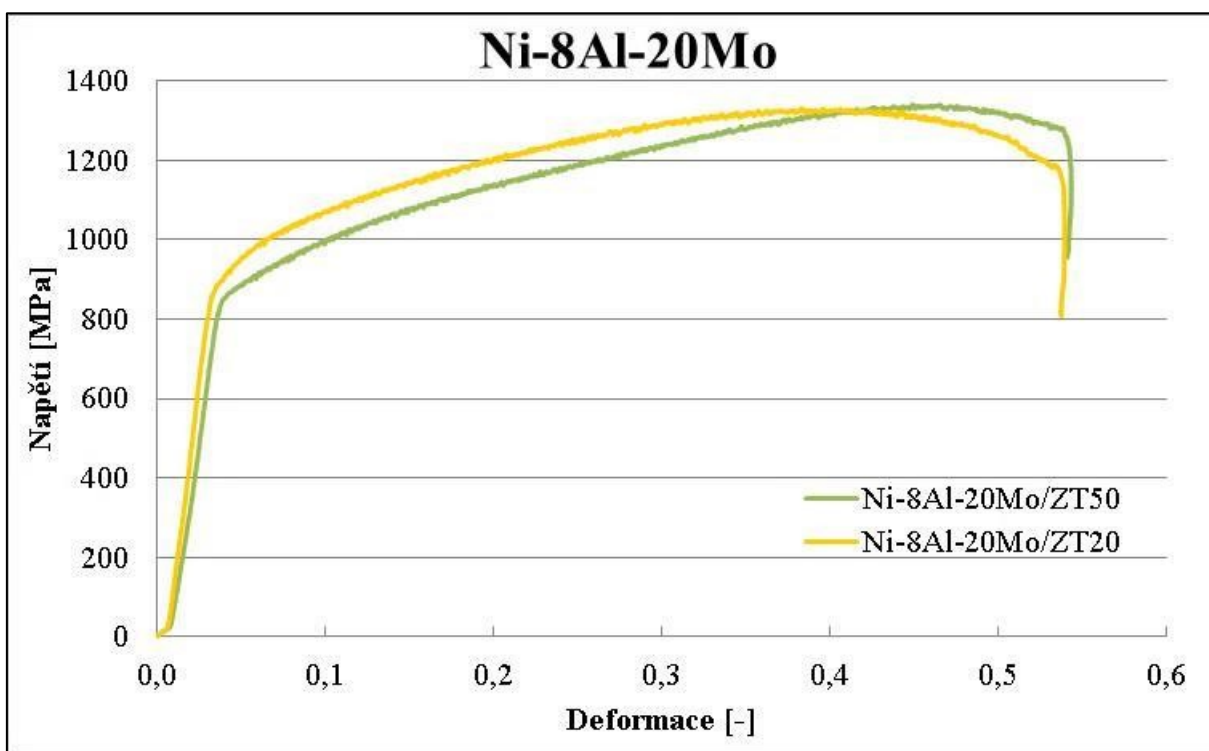
Na obrázku 56 jsou zobrazeny napěťové křivky pro vzorky 254.1 a 254.3. Křivky mají obdobný charakter a slitiny po dosažení meze kluzu se dále zpevňují až do vysokých hodnot deformace. Vzorek 254.1 byl zonálně taven rychlostí 50 mm/h. Mez kluzu byla stanovena u tohoto vzorku na 820 MPa, maximální hodnota skutečného napětí na 1199 MPa, a tomu odpovídající hodnota deformace na 0,50. Vzorek 254.3, který byl krystalizován rychlostí 20 mm/h, vykazuje jako jediný ze všech testovaných vzorků nižší hodnotu meze kluzu a to 680 MPa. Toto může být charakteristické pro tento typ slitiny, může se však jednat i o vzorek s chemickou, či strukturní nehomogenitou. I přes to, jeho maximální hodnota skutečného napětí dosahuje hodnoty 1124 MPa a tomu odpovídající deformace je 0,53. Z obr. 56 lze usuzovat, že tato hodnota nemusela dosáhnout maxima a hodnoty σ_{max} a tomu odpovídající deformace mohly být ještě vyšší.



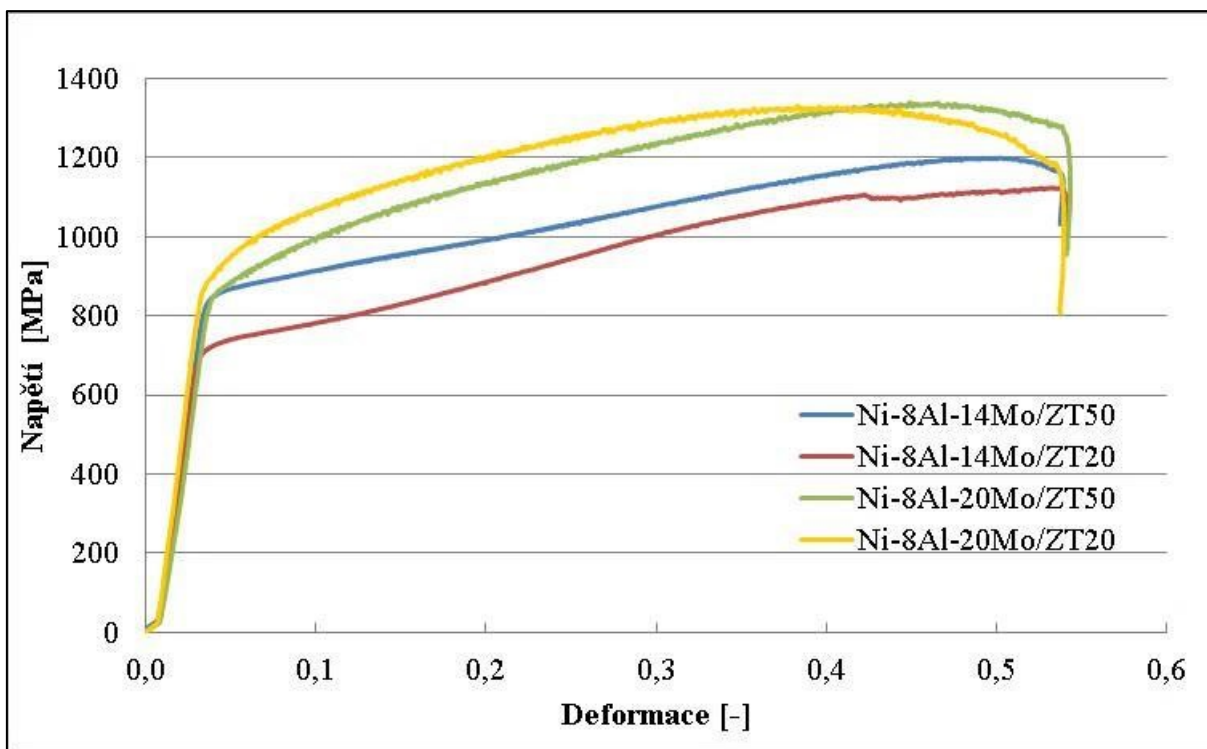
Obr. 56 Napěťové křivky pro slitinu Ni-8Al-14Mo (hm. %)

Napěťové křivky pro vzorky 255.1 a 255.3 jsou graficky znázorněny na obrázku 57. Tyto vzorky obsahují vyšší obsah molybdenu, jak je možné vidět v tabulce 15. Vzorek 255.1 byl zonálně taven rychlostí 50 mm/h. Mez kluzu tohoto vzorku byla stanovena na 815 MPa, maximální hodnota skutečného napětí na 1339 MPa, a tomu odpovídající hodnota deformace na 0,44. Vzorek 255.3, který byl krystalizován rychlostí 20 mm/h vykazuje vyšší hodnotu kluzu (855 MPa). Maximální hodnota skutečného napětí byla stanovena na 1330 MPa a tomu odpovídající deformace je 0,38.

Slitiny vykazují velmi příznivý průběh deformace v tlaku a dosahují vysokých hodnot napětí za zvýšené teploty.

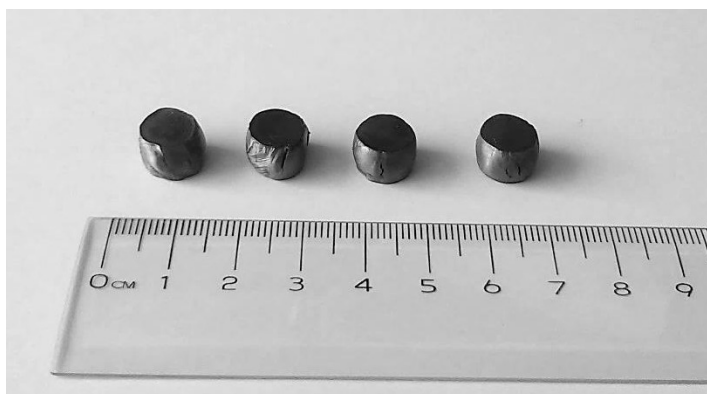


Obr. 57 Napěťové křivky pro slitinu Ni-8Al-20Mo (hm. %)



Obr. 58 Srovnání napětí-ovč-deformačních charakteristik slitin

Na obrázku 58 je možné vidět grafické porovnání napětí-ovč křivek všech čtyř vzorků podrobených tlakovým zkouškám. Z výše uvedených výsledků je možné stanovit, že pevnostní charakteristiky těchto slitin výrazně nezávisí na rychlosti krystalizace během zonálního tavení, ale pouze na obsahu molybdenu ve slitině. Slitiny s vyšším obsahem molybdenu vykazují mnohem vyšší maximální hodnoty skutečného napětí (až o 200 MPa), než je tak u slitin s nižším obsahem molybdenu.



Obr. 59 Vzhled vzorků po zkouškách

Autoři článku [44] prováděli tlakové zkoušky při téže teplotě (800 °C) na slitině NiAl-Cr(Nb)/Dy připravené dvěma způsoby, a to konvenčními licími metodami, a metodou rychlé solidifikace. Jedná se o slitinu na bázi NiAl vykazující výborné vlastnosti, tedy vyšší

teplotu tání, nižší hustotu, a vyšší tepelnou vodivost, obdobně jako slitiny na bázi Ni-Al-Mo. Mez kluzu u slitiny NiAl-Cr(Nb)/Dy připravené konvenčními licími metodami se pohybuje okolo hodnoty 250 MPa. Mez kluzu slitiny připravené rychlou solidifikací stoupla na hodnotu 560 MPa. Slitina NiAl-Cr(Nb)/Dy připravená metodou rychlé solidifikace vykazuje nižší hodnoty meze kluzu, v porovnání se slitinami připravenými v této práci metodou zonálního tavení.

9. Závěr

Teoretická část diplomové práce pojednává o základní charakteristice niklových legovaných slitin, včetně superslitin a slitin používaných v monokrystalickém stavu. Dále je možné se zde seznámit s technologiemi přípravy slitin na bázi Ni-Al-Mo v usměrněném stavu.

Cílem této diplomové práce bylo v experimentální části vyrobit slitiny na bázi Ni-Al-Mo v usměrněném stavu o chemickém složení blízkém slitině IC6SX metodou zonálního tavení a s vyšším podílem Mo. Niklové slitiny o složení Ni-8Al-14Mo a Ni-8Al-20Mo (v hm. %) byly nejprve připraveny z předslitiny o složení Ni-47Mo (hm. %) metodou vakuového indukčního tavení a odstředivého lití. Následně byly tyto slitiny zonálně taveny při rychlostech krystalizace 20 mm/h a 50 mm/h. Záměrem procesu zonálního tavení bylo získat slitiny s usměrněnou strukturou a v ideálním případě i částečně v podobě přirozeně vláknitých kompozitů krystalizovaných in-situ.

V experimentální části této práce bylo dosaženo velmi zajímavých výsledků. Vzorky v litém stavu i po zonálním tavení byly podrobeny strukturní a fázové analýze. Po procesu zonálního tavení byly eliminovány licí vady a došlo k redukci podílu pórů ve struktuře slitin oproti litému stavu. Vzorky, které byly ponechány v litém stavu, vykazují vyšší hodnoty pórovitosti, než vzorky zonálně přetavené.

Na vzorcích byla rovněž hodnocena mikrotvrdomost. Hodnoty mikrotvrdomosti jsou závislé především na obsahu molybdenu. Vzorky s vyšším obsahem molybdenu vykazují vyšší hodnoty mikrotvrdomosti. Dále jsou hodnoty mikrotvrdomosti závislé i na rychlosti krystalizace. Nejnižší hodnoty mikrotvrdomosti vykazují slitiny připravované nižší rychlostí krystalizace (20 mm/h).

Z makroskopického hlediska je možné stanovit, že vzorky připravované nižší rychlostí krystalizace (20 mm/h) vykazují hrubší charakter zrn, než vzorky připravené vyšší rychlostí krystalizace (50 mm/h). Makrostruktura vzorků, které obsahovaly vyšší množství molybdenu, se nijak výrazně nelišila od makrostruktury vzorků s nižším obsahem molybdenu.

Pomocí EDS analýzy vzorků bylo zjištěno, že chemické složení slitin se neliší od požadovaného chemického složení, a byly zde určeny tři typy fází. Prvním typem je fáze $\text{Ni}_3(\text{Al})$ s obsahem Mo kolem 4 at. %, dále se zde vyskytují oblasti síťové tvořené nejspíše fázemi $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Mo})$ a (Ni) s vyšším obsahem molybdenu a v menší míře částice bohaté na molybden (Mo, MoNi). Všechny fáze jsou tedy zároveň tvořeny hliníkem, niklem a molybdenem v různém poměrovém rozložení. Během analýzy mikrostruktury vzorků nebyla

nalezena molybdenová vlákna v matrici, pouze protáhlé útvary na bázi Mo v určitých oblastech struktury.

Deformační chování směrově krystalizovaných slitin na bázi Ni-Al-Mo bylo hodnoceno pomocí tlakových zkoušek. Tlakové zkoušky probíhaly při teplotě 800 °C a bylo dosaženo zajímavých výsledků. Hodnoty meze kluzu se pohybovaly poměrně vysoko (800 MPa). Vliv obsahu molybdenu na maximální hodnoty skutečného napětí byl znatelný. U vzorku s nižším obsahem molybdenu byla maximální hodnota skutečného napětí okolo 1150 MPa. U vzorků s vyšším obsahem molybdenu byla maximální hodnota skutečného napětí přibližně 1300 MPa. Tyto hodnoty jsou v dobré shodě s publikovanými výsledky uváděnými v odborné literatuře.

Pro další výzkum v této oblasti by bylo vhodné dále ověřit podmínky přípravy tohoto typu materiálu pomocí směrové krystalizace Bridgmanovou metodou a zonálního tavení a možnost použití zárodku pro získání požadované struktury.

10. Literatura

- [1] HERNAS, A., JONŠTA, Z. *Žárupevné oceli a slitiny*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2009. ISBN 9788024821870.
- [2] POPOVIČ, J. *Studium fázových rovnováh v niklových slitinách s intermetalickými fázemi*. Disertační práce, Masarykova univerzita, školitel: doc. RNDr. P. Brož, Ph.D., Brno, 2009, 103 s.
- [3] SMALLMAN, R. E., NGAN, A. H. W. *Physical metallurgy and advanced materials*. Oxford, 2007, 650 s. ISBN: 978-0-7506-9906-1.
- [4] LOSERTO VÁ, M. *Progresivní materiály: učební text*. Vyd. 1. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012, 268 s. ISBN 9788024825755.
- [5] National Institute for Materials Science. *Ni3Al* [online]. Japonsko, 2010 [cit. 2016-04-12]. Dostupné z: http://www.nims.go.jp/imc/jp/MDLog/entori/2010/3/18_Ni3Al_bo_chu_meino_zui_ji_nnomatome.html.
- [6] DURAND-CHARRE, M. *The Microstructure of Superalloys*. Gordon & Breach Science Publishers, Amsterdam, 1997, 121s.
- [7] Materials engineer. *Lopatky vysokotlakového stupňa spalovacích turbínových motorov* [online]. 2009 [cit. 2016-04-12]. Dostupné z: <http://www.materialing.com/turbiny>.
- [8] ZHANG, J.F., SHEN J., SHANG Z. Microstructure and room temperature fracture toughness of directionally solidified NiAl–Mo eutectic in situ composites. *Intermetallics*. 2012, roč. 21, č. 1, s. 18–25.
- [9] YANG, J.M., JENG S.M., BAIN K. Microstructure and mechanical behavior of in-situ directional solidified NiAl/Cr(Mo) eutectic composite. *Acta Materialia*. 1997, roč. 45, č. 1, s. 295–308.
- [10] SUBRAMANIAN, P. R., MENDIRATTA M. G., MIRACLE D. B. Microstructures and mechanical behavior of NiAl–Mo and NiAl–Mo–Ti two-phase alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1994, roč. 25, č. 12, s. 2769–2781.
- [11] LI, P., LI S., HAN Y. Influence of solution heat treatment on microstructure and stress rupture properties of a Ni₃Al base single crystal superalloy IC6SX. *Intermetallics*. 2011, roč. 19, č. 2, s. 182–186.
- [12] DUDOVÁ, M., KUCHAROVÁ K., BARTÁK T. Creep in directionally solidified NiAl–Mo eutectics. *Scripta Materialia*. 2011, roč. 65, č. 8, s. 699–702.
- [13] CHAWLA, N., CHAWLA K. K. *Metal Matrix Composites*. 1. Springer US: Springer-Verlag US, 2006, 403 s. ISBN 978-1-4614-9843-8.
- [14] KOŘÍNEK, Z. *Historie a použití kompozitních materiálů u lodí a letadel*. Kompozity [online]. [cit. 2016-04-28]. Dostupné z: <http://www.volny.cz/korinek>.

- [15] BEI, H., et al. Thermal-expansion behavior of a directionally solidified NiAl-Mo composite investigated by neutron diffraction and dilatometry. *Journal of applied physics*. 2005, roč. 97.
- [16] LI, M., et al. Effects of long-term aging at 1070 °C on microstructure of Ni₃Al-base single-crystal alloy IC6SX. *Rare Metals*. 2011, roč. 30, s. 345–348.
- [17] BEI, H., et al. Microstructures and mechanical properties of a directionally solidified NiAl-Mo eutectic alloy. *Acta materialia*. 2005, roč. 53, č.1, s. 69-77.
- [18] KUCHAR, L., DRÁPALA, J. *Metalurgie čistých kovů*. 1. vyd., Košice: Nadácia R. Kammela, 2000, 170 s. ISBN 80-7099-471-1.
- [19] *Aceso: Vakuové indukční tavení (VIM)* [online]. Praha: CS Technologies, 2016 [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: <http://www.aceso.cz/vakuove-indukcni-taveni-vim>.
- [20] LOSERTOVIÁ, M. *Technologie speciálních slitin: učební text*. Vyd. 1. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2013, 156 s. ISBN 978-80-248-3379-8.
- [21] *Consarc: What is induction?* [online]. USA, 2014 [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: <http://www.consarc.com/what-is-induction>.
- [22] MÜHLBAUER, A. *Innovative Induction Melting Technologies: A Historical Review*. Riga: [online]. International Scientific Colloquium, 2006. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: <http://www.modlab.lv/publications/mmp2006/pdfs/013-020.pdf>.
- [23] *Elektro: Moderní průmyslové technologie založené na procesech v tekutých kovech řízených elektromagnetickým polem* [online]. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/elektro/casopis/tema/moderni-prumyslove-technologie-zalozene-na-procesech-v-tekutych-kovech-rizenych-elektromagnetickym-polem--14316>.
- [24] Laboratoř studených kelímků. *SUSEN* [online]. Centrum výzkumu Řež, 2016 [cit. 2016-04-12]. Dostupné z: <http://susen2020.cz/vyzkum/vyhled-2015-infrastruktura-projektu-susen/laborator-studenych-kelimku/>.
- [25] DEEVI, S.C., SIKKA, V.K. Exo-MeltTM process for melting and casting intermetallics. *Intermetallics*. 1997, roč. 5, č. 1, s 17-27.
- [26] Centrifugal castings: What is centrifugal casting? *MetalTek International* [online]. USA [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: <https://www.metaltek.com/capabilities/processes/metal-casting/centrifugal-casting>.
- [27] Centrifugal casting. *Custompart.net* [online]. United Kingdom, 2009 [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: <http://www.custompartnet.com/wu/centrifugal-casting>.
- [28] Lichý, P., Elbel, T. *Speciální metody výroby odlitků*. Studijní opora, FMFI, VŠB-TU Ostrava, 2008, 95 s.
- [29] WEI, S., LAMPMAN, S. Centrifugal Casting. *ASM Handbook* [online]. 2008, roč. 15, s. 667-673 [cit. 2016-03-22]. Dostupné z: <http://centrifugal-casting-technology-mold.com/news/Centrifugal%20Casting%20by%20Sufei%20Wei.pdf>.

- [30] STROJNÍ LYCEUM, *Odlévání*. Databáze online [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: <http://www.strojnilyceum.wz.cz/maturita/tep/odlevani.pdf>.
- [31] SME Productions: Main steps for casting aluminium hose couplings. *SME* [online]. China, 2014 [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: <http://www.smecoupling.com/focus/201403/13/>.
- [32] *Výroba odlitků ze slitin hliníku* [online]. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/ksm/obsah/vyuka/MV-cv_3.pdf.
- [33] KUCHAR, L. *Metalurgie čistých kovů: Krystalizační procesy*. Ostrava, VŠB, 1988. 338 s.
- [34] *Rafinační pochody* [online]. 2005 [cit. 2016-04-25]. Dostupné z: <http://www.nom.wz.cz/Taveni/rafinacni%20pochody.htm>.
- [35] Směrová krystalizace. *Personalizace výuky prostřednictvím e-learningu* [online]. Ostrava: VŠB, 2012 [cit. 2016-04-25]. Dostupné z: <http://www.person.vsb.cz/archivcd/FMMI/TPNKS/Animace%20SWF/krystalizace.swf>.
- [36] DRÁPALA, J, KURSA M. *Elektrotechnické materiály*: učební text. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2012. 439 s ISBN 978-80-248-2570-0..
- [37] Zonální tavení. *Personalizace výuky prostřednictvím e-learningu* [online]. Ostrava: VŠB, 2012 [cit. 2016-04-25]. Dostupné z: http://www.person.vsb.cz/archivcd/FMMI/ETMAT/animace%20SWF/6_Zonalni_taveni.swf
- [38] SEEMÜLLER, C., et al. Influence of fiber alignment on creep in directionally solidified NiAl–10Mo in-situ composites. *Intermetallics*. 2013, roč. 35, s 110-115.
- [39] ŠINDLER, I., KAWULOK P. *Deformační chování materiálů*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013 [cit. 2016-04-29]. 96 s.
- [40] *Vlastnosti kovových materiálů a jejich zkoušení* [online]. [cit. 2016-05-01]. Dostupné z: <http://jhamernik.sweb.cz/vlastnosti.htm>.
- [41] Ni-Mo Phase Diagram, *ASM Alloy Phase Diagrams Database* [online]. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 2009, veřejnosti nedostupné [cit. 2012 – 01 – 04]. Dostupné z <<http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD>>.
- [42] KOHUT, P. *Legované niklové slitiny*. Ostrava, 2015. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Ing. Jitka Malcharcziková, Ph.D. 73 s.
- [43] Ni-Al-Mo Phase Diagram, *ASM Alloy Phase Diagrams Database* [online]. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 2006, veřejnosti nedostupné [cit. 2012 – 01 – 04]. Dostupné z <<http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD>>

- [44] SHENG, L.Y., et al. Microstructure evolution and elevated temperature compressive properties of a rapidly solidified NiAl–Cr(Nb)/Dy alloy. *Materials & Design*. 2009, roč. 30, č. 7, s. 2752-2755.
- [45] ISHAK, M., et al. The characteristics of unidirectional solidified Ni-Al-Mo alloys. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2012, roč. 43, č. 5, s. 182-186.